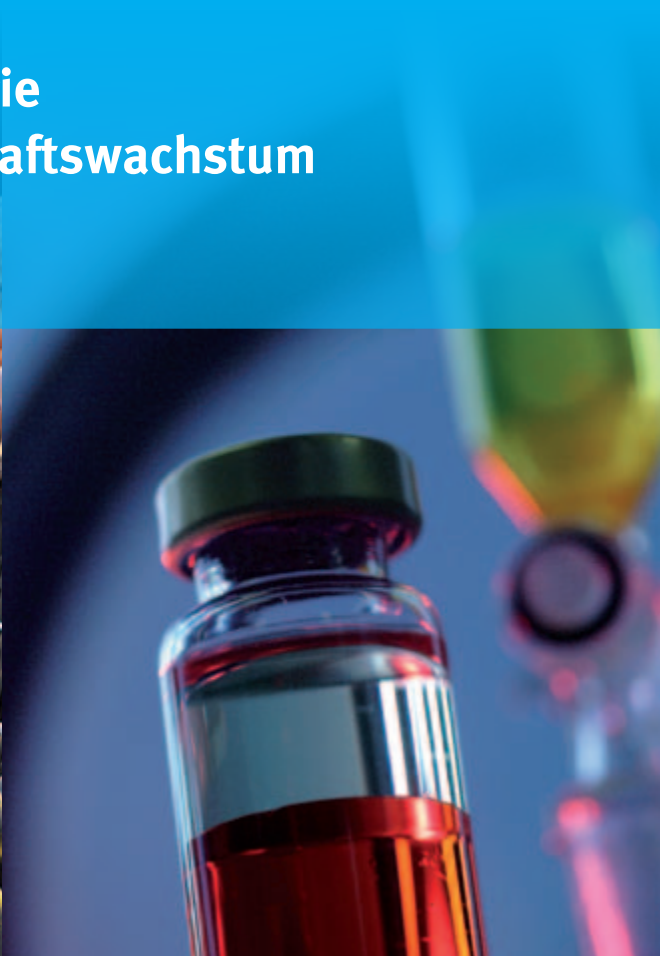


ROADMAP DER DEUTSCHEN KATALYSEFORSCHUNG

# KATALYSE

eine Schlüsseltechnologie  
für nachhaltiges Wirtschaftswachstum

3. Auflage · März 2010



getragen von

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>2</b>
<b>1. Sicherung der Rohstoffversorgung</b>	<b>4</b>
1.1. Erdöl	4
1.2. Erdgas	5
1.3. Kohle	7
1.4. Nachwachsende Rohstoffe	7
1.5. CO <sub>2</sub> -Nutzung	9
<b>2. Sicherung der Energieversorgung</b>	<b>11</b>
2.1. Kraftstoffe der Zukunft	11
2.2. Wasserstofferzeugung und -speicherung	12
2.3. Brennstoffzellentechnologie	13
2.4. Elektrokatalyse	15
<b>3. Gesundheit und Ernährung</b>	<b>17</b>
3.1. Wirkstoffe	17
3.2. Nahrungs- und Futtermittel	18
3.3. Düngemittel	19
<b>4. Schutz der Umwelt</b>	<b>21</b>
4.1. Katalytische Wasser- und Abwasserreinigung	21
4.2. Behandlung von Industrieabgasen	22
4.3. Abgasnachbehandlung bei Verbrennungsmotoren	23
4.4. Katalytische Verbrennung	24
<b>5. Material- und energieeffiziente Prozesse</b>	<b>26</b>
5.1. Herstellung von Monomeren	26
5.2. Maßgeschneiderte polymere Werkstoffe und Funktionsmaterialien	27
5.3. Umsetzung von Synthesegas zu Chemikalien („GTC- gas to chemicals“)	28
5.4. Feinchemikalien	30
<b>6. Neue Reaktorkonzepte</b>	<b>32</b>
6.1. Multifunktionelle Reaktoren/Hybridverfahren	32
6.2. Mikrostrukturreaktoren	34
6.3. Neue Reaktionsmedien	35
<b>7. Neue Untersuchungs- und Präparationstechniken</b>	<b>37</b>
7.1. Nanostrukturierte Katalysatoren	37
7.2. High-Throughput-Experimentation	38
7.3. <i>In-situ</i> -Methoden	39
7.4. Skalenübergreifende Modellierung: Von quantenchemischen Rechnungen zur Reaktormodellierung	41
<b>8. Liste der Autoren</b>	<b>43</b>

# Vorwort

Die Katalyse ist die wichtigste Querschnittstechnologie der chemischen Industrie. Über 85 % aller chemischen Produkte unseres täglichen Lebens werden mit Hilfe von katalytischen Prozessen hergestellt. Nicht nur in der chemischen Industrie auch bei der Rohstoffverarbeitung in Raffinerien, der Energieerzeugung z.B. in Brennstoffzellen und Batterien sowie im Umwelt- und Klimaschutz spielen katalytische Prozesse heute eine zentrale Rolle.

Katalyseforschung, als äußerst interdisziplinäres Arbeitsgebiet, ist dadurch charakterisiert, dass die erzielten Forschungsergebnisse immer mit großen volkswirtschaftlichen Potentialen verbunden sind. Beispielhaft zu erwähnen ist hier der Haber-Bosch-Ammoniak-Prozess mit einem von Alwin Mittasch entwickelten Katalysator am Anfang des letzten Jahrhunderts. Ohne diesen Prozess wäre die Ernährung der heutigen Weltbevölkerung nicht mehr möglich.

Auf dem Gebiet der Katalyseforschung hat Deutschland seit über 100 Jahren eine Spitzenposition inne, die es zu sichern und weiter auszubauen gilt. Dies erfordert zum einen hochqualifizierte und hochmotivierte Katalyseforscher, zum anderen aber auch die Bereitstellung entsprechender Forschungsmittel.

Die Roadmap der deutschen Katalyseforschung stellt einen Leitfaden für zukünftige Forschungsschwerpunkte und die Forschungsförderung auf dem Gebiet der Katalyse in Deutschland dar. Die vorliegende 3. Version wurde im Auftrag der Deutschen Gesellschaft für Katalyse (GeCatS) überarbeitet und ist eine Fortschreibung der „Roadmap der deutschen Katalyseforschung“, die vom Kompetenznetzwerk Katalyse ConNeCat entwickelt wurde. Die Überarbeitung wurde durch ausgewählte Experten der jeweiligen Arbeitsgebiete vorgenommen und das Dokument an neue Entwicklungen angepasst. Es erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und versteht sich weiterhin als Diskussionsgrundlage für Anwendungsgebiete der Katalyseforschung mit hohem Innovationspotential.

Unter [www.gecats.de](http://www.gecats.de) kann die vorliegende Roadmap von der Homepage der Deutschen Gesellschaft für Katalyse heruntergeladen werden.

## 1. Sicherung der Rohstoffversorgung



Die Sicherung der Rohstoffversorgung der chemischen Industrie ist nicht vom Kontext der Energiewirtschaft zu trennen.<sup>1)</sup> Alle nachfolgend diskutierten Rohstoffe sind auch Energieträger, und nur ein jeweils kleiner Anteil wird stofflich verwertet. Die übergeordnete Strategie sollte daher darin bestehen, leicht aktivierbare, reaktive Rohstoffe für die stoffliche Nutzung zu reservieren und die weniger leicht aktivierbaren energetisch zu verwerten. Schließlich ist bei der Bewertung von Rohstoffalternativen zu berücksichtigen, welchen Wasserstoff-Gehalt sie im Vergleich zu den daraus herzustellenden Produkten besitzen: Der Einsatz von wasserstoffarmen Rohstoffen erfordert einen von fossilen Quellen unabhängigen Zugang zu Wasserstoff.

### 1.1. Erdöl

Erdöl ist seit mehr als einem halben Jahrhundert einer der zentralen primären Energieträger und wird dies auch mittelfristig bleiben. Die Grenzen der Verfügbarkeit und die sinkende Qualität werden zur Reduktion seines Anteils an der Energieversorgung führen. Die großen Herausforderungen für die Umsetzung des geförderten Öls liegen in der Veränderung der Qualität hin zu wasserstoffärmeren und weniger reinen Ölsorten. Diese Veränderung kann mit konventioneller Technologie unter der Berücksichti-

gung stringenter werdender Umweltgesetzgebung nicht bewältigt werden. Neue katalytische Verfahren in Verbindung mit innovativer Reaktionstechnik werden die Voraussetzungen für die Integration dieser neuen Rohstoffe in bestehende Raffinerien sein. Schlüssel für den Erfolg werden in der Umverteilung von Wasserstoff zwischen Molekülen, der gezielten Hydrierung, und der Säuberung von Heteroatomen und Metallen liegen.

Ideales Rohöl enthält vorwiegend Moleküle, deren gemitteltetes Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff den Wert von zwei nur gering unterschreitet. Die Moleküle in realen Rohölen liegen oft deutlich darunter und enthalten signifikante Mengen an Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor und geringere Mengen an Metallen wie Nickel, Vanadium, Arsen oder Quecksilber. Wenn nicht bestehende Quellen deutlich besser ausgenutzt werden können, wird sich die Qualität hin zu schwereren Ölen mit geringem H/C Verhältnis und großen Mengen an Fremdstoffen verschieben.

Für das Jahr 2007 werden die bestätigten Weltreserven auf ca. 1240 Milliarden Barrel<sup>2)</sup> geschätzt, wovon ca. 61 % auf den mittleren Osten entfallen. Das Verhältnis von Reserve zu Produktion beträgt etwas mehr als 40 Jahre bei einem weltweiten durchschnittlichen Tagesverbrauch von 85 Mio. Barrel; die verfügbare Raffineriekapazität nimmt leicht zu und beträgt ca. 88 Mio. Barrel pro Tag.

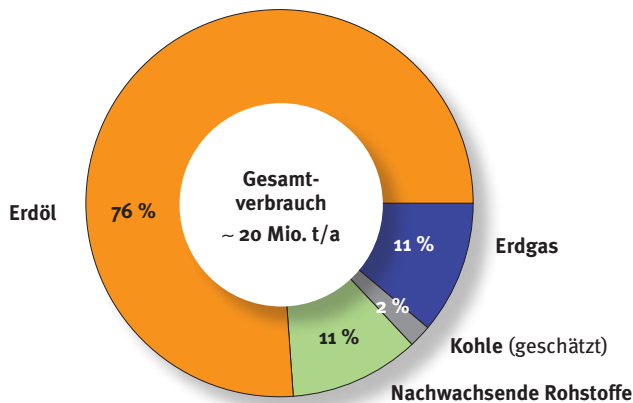


Abbildung 1: Rohstoffeinsatz in der chemischen Industrie (Quelle: VCI)

Rückwirkend betrachtet wurde in den letzten 150 Jahren eine Billion Barrel Rohöl ( $1 \times 10^{12}$  bl) produziert. Es ist dabei anzumerken, dass im Allgemeinen nur etwas mehr als 35 % der Kapazität einer Lagerstätte tatsächlich gefördert wird. Für die Zeit danach gibt es mehrere strategische Ansätze:

### Rohöl-Förderung

#### a. Erhöhung der Ausbeute bestehender Ölfelder („enhanced oil recovery“)

Stand der Technik sind physikalische Maßnahmen, mit denen die Viskosität des Rohöls herabgesetzt und der Druck in einer Lagerstätte erhöht wird. Die erzielbare Ausbeute kann damit bis auf 60 % gesteigert werden.

Wenn es gelänge, durch katalytische Methoden wie Hydrierung, Hydrocracken und Wasserstofftransfer unter den Bedingungen einer Lagerstätte hochmolekulare Kohlenwasserstoffe zu spalten oder das H/C Verhältnis der Kohlenwasserstoffe in den Molekülen zu ändern, könnte die Ausbeute deutlich erhöht werden.

#### b. Diversifizierung in alternative Rohöle

Ölschiefer und Ölsande sind die wichtigsten Alternativen zu herkömmlichen Rohöl-Vorkommen. Während Ölschiefer „junges Öl“ ist, sind Ölsande oberflächennahe bakteriell infizierte Vorkommen mit einem niedrigen H/C Verhältnis. Im Augenblick werden Ölschiefer thermisch über Jahre durch Umverteilung des Wasserstoffs gereift. Katalysatoren, die diesen Prozess beschleunigen, könnten die Prozesse wirtschaftlich werden lassen.

### Rohöl-Verwertung

Rohöl wird durch Destillation bei normalem und reduziertem Druck in unterschiedliche Fraktionen aufgetrennt, die dann in der Raffinerie weiter verarbeitet werden. Bei einer gegebenen Konfiguration der Raffinerie bestimmt die Qualität des Rohöls die Produktionsmengen an verschiedenen Produkten. Da die Spezifikationen der Produkte (Energieträger für mobile und stationäre Einsätze, Schmierstoffe und Chemikalien) und der Bedarf gegeben sind, bestimmt die Qualität des Rohöls den Aufwand für die Herstellung. Die Veränderung der Qualität von Rohöl bedingt deshalb eine starke Verschiebung des Umfangs und der Art einzelner Prozesse in der Raffinerie, die alle eine große Herausforderung an die Katalyse stellen.

- Das sinkende H/C-Verhältnis des Rohöls verlangt nach einer möglichst umfassenden Hydrierung in ei-

nem frühen Stadium der Umsetzung. Der zusätzlich benötigte Wasserstoff muss aus fossilen oder regenerativen Quellen gewonnen werden.

- Größere Mengen der (schwereren) Kohlenwasserstoffe müssen gespalten werden (Resid Cracking, Fluid Catalytic Cracking, Hydrocracking). Bestehende Katalysatoren arbeiten hier zu ineffektiv, bzw. scheiden zu viel Kohlenstoff ab.
- Eine große Menge an Fremdatomen und Metallen muss hydrierend beinahe vollständig aus den Produkten entfernt werden.
- Um den steigenden Bedarf an gering verzweigten paraffinischen Kohlenwasserstoffen zu decken, müssen Methoden entwickelt werden, kondensierte aromatische Verbindungen zu hydrieren und selektiv zu spalten.

» **Stringentere Produktspezifikationen und die schlechter werdende Qualität des Rohöls stellen hohe Anforderungen an neue katalytische Verfahren.**

» **Der Schlüssel für eine Rohstoffversorgung aus Erdöl sind eine maßgeschneiderte Einstellung des Molekulargewichts verbunden mit dem Wasserstoffeintrag in schwerere Rohöle.**

## 1.2. Erdgas

Erdgas kommt sowohl assoziiert mit Erdöl als auch in reinen Erdgasfeldern vor. Nach Abtrennung von eventuell vorhandenem Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff, Inertgasen und Trocknung besteht es fast ausschließlich aus kurzkettigen Alkanen. Neben Methan (75 – 99%) sind höhere Alkane, vor allem Ethan (1 – 15%), Propan (1 – 10%) und Butan (0 – 3%) wichtige Erdgasbestandteile. Assoziiertes Erdgas ist häufig reicher („nasser“) an diesen höheren Alkanen als nicht-assoziiertes Gas. Neben dem Gebrauch von Pipelines wird Erdgas zum Transport oft verflüssigt: „Liquefied Natural Gas“, LNG, besteht in der Hauptsache aus Methan, während die höheren Alkane als „Natural Gas Liquids“, NGL, bezeichnet werden; die Propan/Butan-Fraktion des NGL wird als „Liquefied Petroleum Gas“, LPG, gehandelt. Die Verfügbarkeit von Methan über die bekannten Erdgasvorkommen hinaus könnte durch Erschließung von Methanhydratlagerstätten am Meeresboden sowie die Herstellung von Biogas aus nachwachsenden Rohstoffen erheblich erhöht werden.

Erdgas wird in der chemischen Industrie bereits als Rohstoff genutzt; Hauptanwendungen sind Ethan für

Ethancracker und Methan zur Synthesegasproduktion. Während die Ethylenproduktion in Ethancrackern eine unkatalysierte Reaktion darstellt, benötigt die Herstellung von Synthesegas (Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff) aus Methan und Wasserdampf („Steamreforming“) nach den heute üblichen Verfahren einen heterogenen Katalysator. Wegen des hohen Wasserstoffanteils im Methan hat das aus Erdgas produzierte Synthesegas einen hohen „natürlichen“ Wasserstoffgehalt, der mit Wasserstoff:Kohlenmonoxid = 3:1 höher liegt als bei der Herstellung aus anderen Rohstoffen wie Erdöl, Kohle oder Biomasse. Durch die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) von Kohlenmonoxid und Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid kann der Wasserstoffgehalt eines Synthesegases letztlich beliebig eingestellt werden. Darüber hinaus findet Methan in der chemischen Industrie Verwendung bei der Herstellung von Acetylen, Methylhalogenen und Blausäure. Das Andrussov-Verfahren zur Produktion von Blausäure aus Methan, Ammoniak und Sauerstoff stellt ein weiteres Beispiel für heute wichtige, erdgasbasierte und heterogen katalysierte Verfahren dar.

Erdöl hat von allen fossilen Rohstoffen die geringste Reichweite und dürfte sich in Zukunft erheblich verteuern; daher ist es sehr wahrscheinlich, dass Erdgas als ebenfalls gut transportierbarer und handhabbarer Rohstoff für die chemische Industrie zukünftig an Bedeutung gewinnen wird. Die wichtigsten chemischen Grundprodukte aus Erdöl sind Olefine (vor allem Ethylen, Propylen) und Aromaten (vor allem Benzol, Xylol) durch den „Steamcracking“- und den „Reforming“-Prozess. Das größte Zukunftspotential für Erdgas in der Chemie kann daher in der Herstellung eben dieser Grundprodukte gesehen werden.

Während die langkettigen Kohlenwasserstoffe des Erdöls durch „Cracken“ in die gewünschten chemischen Produkte überführt werden, sind für die kurz-kettigen Alkane des Erdgases und davon insbesondere für den C<sub>1</sub>-Baustein Methan Kohlenstoffverknüpfungsreaktionen von entscheidender Bedeutung. Beispiele für solche ausnahmslos heterogen katalysierten Reaktionen aus der aktuellen Forschungslandschaft sind Aromatensynthesen

aus Methan oder LPG (Cyclar-Prozess) sowie die Herstellung von Ethylen aus Methan. Weiterhin fallen synthese-gasbasierte Verfahren zur Herstellung von Olefinen (z.B. Methanol-to-Olefins, MTO), Alkoholen und höheren Alkanen (Gas-to-Liquid, GTL, für Treibstoffe) in diese Klasse; hier werden insbesondere auf der Fischer-Tropsch (FT)-Reaktion beruhende Verfahren noch wichtiger werden.

Neben dem „Zerteilen“ der Alkane des Erdöls in Produkte mit der gewünschten Kettenlänge erfüllt das heutzutage betriebene Steamcracking eine weitere wichtige Aufgabe: Aus Alkanen werden Olefine; es wird also Funktionalität in Form von Doppelbindungen eingeführt, die erst die Weiterveredelung in den chemischen Wertschöpfungsketten möglich macht. Daher ist absehbar, dass alternative Technologien zur „Aktivierung“ von Alkanen mit zunehmender Bedeutung des Erdgases wichtiger werden. Beispiele für solche Technologien sind einerseits Dehydrierungen, mit denen Propylen heterogen katalysiert aus Propan hergestellt werden kann, andererseits Alkanoxidationen mit Sauerstoff. Letztere könnten etwa die direkte Herstellung von Methanol oder Formaldehyd aus Methan, von Ethanol oder Essigsäure aus Ethan sowie von Propanolen oder Acrylsäure aus Propan ermöglichen.

Mit der erwarteten abnehmenden Verfügbarkeit von Erdöl als Rohstoff für die chemische Industrie wird Erdgas an Bedeutung gewinnen. Dies macht die Ausarbeitung neuer Technologien erforderlich, die die Herstellung vor allem von Olefinen und Aromaten oder deren direkten Folgeprodukten aus Erdgas ermöglichen. Wichtige Forschungsziele, die sich nur mit der heterogenen Katalyse als Schlüsseltechnologie erreichen lassen, sind:

- **Kohlenstoffverknüpfungsreaktionen**
  - Aromaten und Olefine aus Methan
  - Synthesegasbasierte Verfahren (z.B. Methanol-to-Olefins, Fischer-Tropsch)
- **Alkanaktivierungsreaktionen**
  - Dehydrierungen
- **Alkanoxidationen**
  - Partialoxidationen (z.B. Methanol aus Methan)

» Mit abnehmender Verfügbarkeit von Erdöl als Rohstoff für die chemische Industrie wird Erdgas an Bedeutung gewinnen.

» Neue katalytische Technologien zur Herstellung vor allem von Olefinen und Aromaten oder deren direkten Folgeprodukten aus Erdgas sind erforderlich.

### 1.3. Kohle

Kohle war von den Anfängen der chemischen Industrie bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts Hauptrohstoffquelle und wurde dann rasch durch preisgünstigere Ausgangsstoffe aus der Petrochemie abgelöst. Für einige Stoffklassen ist Kohle noch immer ein bedeutender Rohstoff der chemischen Industrie, da zum Beispiel viele, insbesondere mehrkernige aromatische Grundverbindungen praktisch vollständig aus Steinkohlenteer gewonnen werden.

Im Gegensatz zu den eher unbedeutenden Vorkommen an Erdöl und Erdgas verfügt Deutschland über beträchtliche Stein- und Braunkohlevorkommen, die zur Zeit hauptsächlich für die Verstromung sowie in der Eisen- und Stahlherstellung verwendet werden. Anders als die Steinkohleförderung ist die Braunkohleförderung in Deutschland auch international konkurrenzfähig.

Für die Veredlung von Kohle zur Gewinnung von Kraftstoffen und Basischemikalien existieren im Wesentlichen die folgenden drei Primärverfahren:

#### Hydrierung (direkte Kohleverflüssigung)

Zur Kohlehydrierung wird gemahlene Kohle in einem kohlestämmigen Öl suspendiert und in Gegenwart eines festen Katalysators auf Basis von Übergangsmetallen mit Wasserstoff unter hohem Druck bei Temperaturen um 450°C in ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch umgewandelt. Eine Alternative stellt die indirekte Hydrierung z. B. mit Tetralin dar. Nach Abtrennung des Rückstandes mittels Destillation muss das erhaltene Kohleöl weiter behandelt werden, da es große Mengen an Aromaten sowie S- und N-Verbindungen enthält. Dies geschieht mittels Hydrotreating.

#### Vergasung

Die Kohlevergasung bildet den ersten Schritt der indirekten Kohleverflüssigung. Dabei wird die Kohle mit Sauerstoff und Wasserdampf zu einem CO-reichen Synthesegas aus CO und H<sub>2</sub> umgesetzt. Es muss anschließend gereinigt werden (Entfernung von Staub, Schwefel, Stickstoff und anderen Heteroatomen) und schließlich mit Hilfe der Wassergas-Shift Reaktion auf das für die Folgeprozesse benötigte CO:H<sub>2</sub> Verhältnis eingestellt werden.

#### Entgasung

Bei der Verkokung von Steinkohle entstehen bei hoher Temperatur und unter Luftausschluss aus Steinkohle flüchtige Bestandteile: Neben dem Kokereigas handelt es sich dabei um den Steinkohlenteer, der abgetrennt und der Aufarbeitung zugeführt wird. Dies ist die wichtigste Quelle für kondensierte Aromaten.

Der weitere **Forschungs- und Entwicklungsbedarf** auf dem Gebiet der Kohlenveredlung ist eng verzahnt mit der Katalyse und liegt vor allem auf folgenden Schwerpunktthemen:

#### Kohlehydrierung

- Ablösung der gegenwärtig verwendeten Einwegkatalysatoren durch resistente, effiziente und rezyklierbare Katalysatoren für die Sumpffphasenhydrierung.
- Optimierung der Katalysatoren für das Hydrotreating zur weiteren Aufarbeitung des „Kohleöls“.
- Entwicklung integrierter Verfahrenskonzepte.

#### Kohlevergasung

- Entwicklung schwefelresistenter Katalysatoren („Sauer-gas-Shift-Katalysatoren“) für den Einsatz bei optimalen Temperaturen der Shiftreaktion.
- Neue Katalysatoren und Verfahren für die Nutzung von Synthesegas (siehe Kap. 5.3.).

#### Kohleentgasung

- Entwicklung katalytischer Verfahren zur gezielten Umwandlung von Aromaten aus dem Steinkohlenteer.

➤ Die Veredlung von Kohle zur Gewinnung von Kraftstoffen und Basischemikalien erfordert weiteren Forschungsaufwand in der Katalyse.

➤ Neue innovative katalytische Verfahren ermöglichen eine noch effizientere Umwandlung der Kohle mittels Hydrierung, Vergasung oder Entgasung.

### 1.4. Nachwachsende Rohstoffe

Nachwachsende Rohstoffe in Form von terrestrischer und mariner Biomasse bieten vielfältige Chancen zur nachhaltigen Sicherung der stofflichen Wertschöpfungskette. Derzeit haben nachwachsende Rohstoffe einen Anteil von etwa 12% am Rohstoffverbrauch der chemischen Industrie in Deutschland. Wie bei den fossilen Kohlenstoffquellen ist auch hier die enge Verzahnung mit der potentiellen Nutzung als Energieträger zu sehen. Darüber hinaus kommt auf Grund der direkten oder indirekten Konkurrenz der Erzeugung von biogenen Rohstoffen mit der Produktion von Nahrungsmitteln der möglichst effizienten Nutzung dieser Ressourcen eine überragende Bedeutung zu.

Deutschland hat im Bereich der katalytischen Umwandlung von nachwachsenden Rohstoffen im internationalen

Vergleichen eine äußerst kompetitive und zunehmend vernetzte Forschungslandschaft in Akademie und Industrie. Dies bietet eine viel versprechende Ausgangssituation auf einem der wichtigsten Innovationsfelder der Chemie und Biotechnologie für die Zukunft.

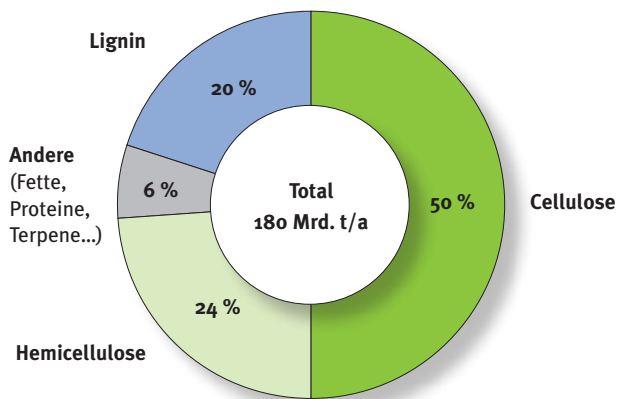


Abbildung 2: Verteilung der nachwachsenden Rohstoffe auf Stoffklassen (GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie)

### Lignocellulose als Rohstoff

Lignocellulose ist ein extrem stabiles Kompositmaterial aus den drei Bestandteilen Cellulose (35-50 %), Hemicellulose (25-30 %) und Lignin (15-30 %). Es ist das Gerüstmaterial aller terrestrischen Pflanzen, sodass als Rohstoffquelle sowohl gezielt angebaute Energiepflanzen als auch Abfallströme herangezogen werden können.

Ausgehend von Cellulose und Hemicellulose lassen sich Stammbäume der stofflichen Umwandlung zu Chemie-

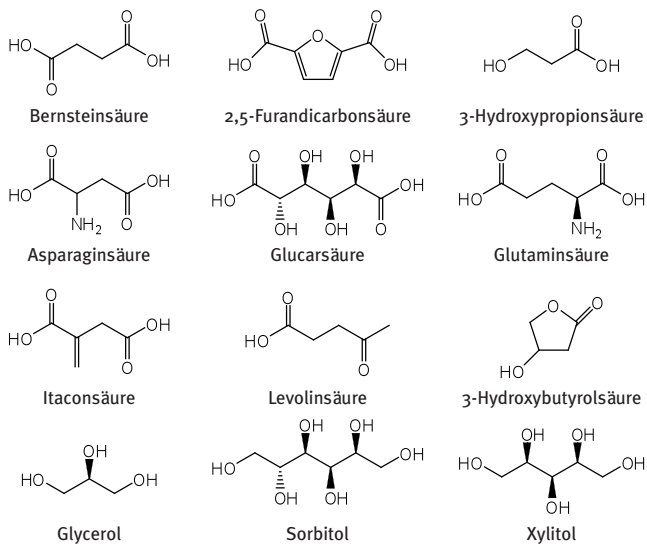


Abbildung 3: Liste der 12 potentiellen biobasierten Plattformchemikalien nach dem US Department of Energy

wertstoffen und Werkstoffen erzeugen. In der Studie „Top Value Added Chemicals from Biomass“ hat das US Department of Energy eine Liste von 12 möglichen Plattformchemikalien für solche Kohlenhydratbasierten Wertschöpfungsketten identifiziert. Sowohl die ressourcenschonende Erzeugung dieser Verbindungen aus den Biopolymeren als auch ihre effiziente, selektive und kontrollierte weitere Umwandlung stellen derzeit eine enorme Herausforderung für die Grundlagenforschung in der Katalyse dar.

Lignin ist grundsätzlich anders aufgebaut als die Cellulosematerialien, mit einer ausgedehnten, irregulären Struktur aus aromatischen Baueinheiten, die über Sauerstoff- oder Kohlenstoffbrücken verknüpft sind. Damit könnte Lignin eine wichtige Quelle für aromatische Bausteine darstellen.

### Stärke und Zucker als Rohstoff

Glucose, Melasse und Stärke sind als Rohstoffe für die „Weiße Biotechnologie“ bereits heute von großer Bedeutung. Neben den bereits bei Kohlenhydraten aus Cellulose erwähnten chemo-katalytischen Umwandlungen unter Entfernung von Sauerstoff sind auch selektive Oxidationsreaktionen von Zuckern bzw. den abgeleiteten Plattformchemikalien von großem Interesse. Insbesondere die Herstellung von Dicarbonsäuren (wie z.B. der Bernsteinsäure) als Bausteine für biologisch abbaubare Polyester und Polyamide bietet hohes Wertschöpfungspotenzial.

### Öle und Fette als Rohstoff

Die Oleochemie ist bereits heute ein bedeutender Wirtschaftsfaktor. So wurden im Jahr 2008 weltweit ca. 165 Mio. Tonnen Fette und Öle erzeugt, in Deutschland betrug die entsprechende Menge 2,5 Mio. Tonnen, von denen rund 9 % zu Produkten der Oleochemie weiterverarbeitet wurden (Seifen, Waschmittel, Farben/Lacke, Hydraulik-/Schmieröl, Biokraftstoffe, Druckfarben etc.). Katalytische Innovationen in der Oleochemie bieten die Voraussetzung für den weiteren Einsatz dieser Rohstoffe.

Sowohl die Säuregruppen als auch insbesondere die Doppelbindungen in den Fettsäuremolekülen bieten ein umfangreiches Potenzial für Modifikationen und stoffliche Veränderungen an Rohstoffen aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen.

### Terpene

Terpene und Harze sind wichtige Nebenprodukte der Holzwirtschaft. Sie sind aus Isopren-Einheiten aufgebaut und enthalten wie die ungesättigten Fettsäuren C-C-Doppelbindungen als nutzbare funktionelle Gruppen.



Dies gilt sowohl für selektive Oxidationen, C-C-Verknüpfungsreaktionen, aber auch für Polymerisationen und Copolymerisationen.

Forschungs- und Entwicklungsbedarf auf dem Gebiet der stofflichen Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen besteht vor allem auf folgenden Gebieten:

- **Aufschluss und Depolymerisation von Cellulose:**  
Anders als Zucker oder Stärke ist Cellulose in ihrer nativen Form extrem schwer zugänglich und vergleichsweise resistent gegenüber der Spaltung in oligomere oder monomere Kohlenhydrateinheiten. Neue chemo- und biokatalytische Verfahren v.a. auch unter Einsatz neuartiger Lösungsmittelkonzepte (siehe Kap. 6.3.) können innovative Ansätze eröffnen.
- **Aufschluss und Depolymerisation von Lignin:**  
Die Gewinnung definierter Ausgangssubstanzen durch den Abbau von Lignin stellt eine große Herausforderung dar, wobei analoge Fragestellungen wie für Cellulose adressiert werden müssen.
- **De- und Refunktionalisierung der biogenen Rohstoffe:**  
Während die petrochemische Wertschöpfungskette auf dem Prinzip des zunehmenden Aufbaus funktioneller Gruppen in Kohlenwasserstoffen basiert, sind Cellulose und Kohlenhydrate als Rohstoffe „überfunktionalisiert“, d.h. sie enthalten zu viele reaktive Gruppen. Die Stoffumwandlung muss sich also nicht auf den Aufbau, sondern den gezielten Um- oder Abbau solcher Einheiten konzentrieren, für die neue Katalysatoren und Verfahren gefunden und entwickelt werden müssen.
- **Entwicklung wasserstabiler Katalysatoren / Trägermaterialien:**  
Im Rahmen der Umsetzung biogener Rohstoffe besteht vermehrt die Aufgabe, katalytische Prozesse in wässriger Phase durchzuführen. Dies stellt erhöhte Anforderungen an die Stabilität der Katalysatoren bzw. der Katalysatorträger. Es ist daher notwendig, wasserstabile Katalysatoren bzw. Trägermaterialien zu entwickeln.
- **Integration von Reaktion und Stofftrennung** (siehe Kap. 6):  
Da es sich bei biogenen Rohstoffen um hochpolare Stoffe mit geringer Flüchtigkeit handelt, müssen die Stoffumwandlungen überwiegend in Lösung durchgeführt werden. Dies erfordert neue Konzepte zur Integration von Reaktion und Stofftrennung, wodurch sich Energie- und Stoffbilanzen verbessern lassen.

- **Das Konzept der Bioraffinerie**

Ähnlich wie bei Erdöl fallen bei der Verarbeitung biogener Rohstoffe zur stofflichen Verwertung die unterschiedlichsten Stoffströme an. Für eine industrielle Realisierung neuer Prozesse auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist es unumgänglich, dass ein Großteil des biogenen Einsatzstoffes in Wertprodukte umgewandelt wird und nicht als Abfallstrom ungenutzt bleibt. Daher bedarf es neben der Entwicklung von effizienten Lösungen für individuelle Reaktionsschritte eines Gesamtkonzepts mit ausreichender Wertschöpfung für die unterschiedlichen Prozessströme.

- » **Deutschland hat im Bereich der katalytischen Umwandlung von nachwachsenden Rohstoffen im internationalen Vergleich eine viel versprechende Ausgangssituation in Akademie und Industrie.**
- » **Neuartige Wertschöpfungsketten auf Basis von Kohlenhydraten an Stelle von Kohlenwasserstoffen**
- » **Defunktionalisierung statt Funktionalisierung als Synthesestrategie.**
- » **Entwicklung neuer Konzepte zur Integration von Reaktion und Stofftrennung für energieeffiziente Verfahren.**

## 1.5. CO<sub>2</sub>-Nutzung

Die stoffliche Verwertung von CO<sub>2</sub>, das als Abfallprodukt der Energiewirtschaft oder aus anderen Quellen in großer Menge und in konzentrierter Form zur Verfügung steht, ist als Beitrag einer Gesamtstrategie zum Kohlenstoff-Management aus ökologischer und ökonomischer Sicht attraktiv, wenn eine nicht-fossile Energiequelle zur Verfügung steht. Dabei ist ein unmittelbarer Beitrag zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emission nur in begrenztem Umfang möglich, wie ein Vergleich der anthropogenen Emission von Kohlendioxid von derzeit ca. 29 Gt a<sup>-1</sup> mit dem geschätzten globalen Substitutionspotential von ca. 180 Mt CO<sub>2</sub> in chemischen Produkten verdeutlicht.<sup>3)</sup>

Durch die spezifischen thermodynamischen und kinetischen Randbedingungen ist gerade im Bereich der Kohlendioxidnutzung eine interdisziplinäre Zusammenarbeit von Chemikern (molekulare Grundlagen, neue Katalysatoren) und Ingenieuren (Energiebilanzen, Prozessintensivierung) erforderlich.

Entsprechend der zugrunde liegenden Stoffumwandlung lassen sich folgende Themenschwerpunkte identifizieren:

<sup>3)</sup> Diskussionspapier „Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>“, DECHEMA, Oktober 2008

Die **Hydrierung von CO<sub>2</sub>** führt zu wichtigen chemischen Produkten wie Methanol oder Ameisensäure und ihren Derivaten. Viel versprechende Katalysatorsysteme für die in der Regel exothermen Reaktionen sind bereits identifiziert worden. Die Hydrierung zu länger-kettigen Alkoholen oder Polyolen ist hingegen bislang wenig erforscht. Da gegenwärtig Wasserstoff praktisch ausschließlich aus fossilen Rohstoffen gewonnen wird, ist jedoch erst bei Hydrierungen von CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> aus regenerativen Quellen (siehe Kap. 2.2.) eine direkte Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emission realisierbar.

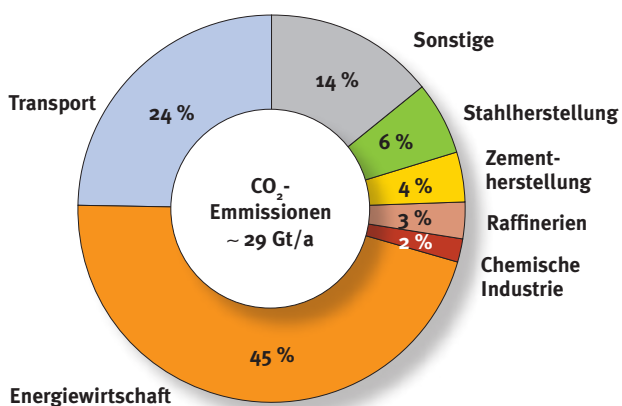


Abbildung 4: CO<sub>2</sub>-Quellen und Emissionen durch Nutzung fossiler Brennstoffe (Quelle: Diskussionspapier „Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>“, DECHEMA, Oktober 2008)

Die Bildung von **Carbonaten und Polycarbonaten** aus CO<sub>2</sub> erlaubt einen unmittelbaren Zugang zu umfangreichen Märkten im Chemie- und Kunststoffsektor. In jüngster Zeit wurden sowohl im akademischen als auch im industriellen Umfeld erhebliche Fortschritte im Bereich der Katalysatorforschung gemacht. In den USA werden seit kurzem Spezialkunststoffe vermarktet, die über Copolymerisation mit CO<sub>2</sub> erzeugt werden. Für Deutschland mit führenden Industrieunternehmen im Bereich der Polycarbonate und Polyurethane birgt dieser Ansatz erhebliches Innovations-

- » Die stoffliche Nutzung von Kohlendioxid eröffnet Möglichkeiten zur Wertschöpfung auf Basis eines Abfallprodukts der Energiewirtschaft.
- » Es gibt eine Reihe von Reaktionen, bei denen CO<sub>2</sub> als kostengünstig verfügbarer und ökologisch vorteilhafter C1-Baustein im Endprodukt verbleibt.
- » Der Beitrag zur direkten Reduktion der Kohlendioxid-Emission bei der stofflichen Verwertung CO<sub>2</sub> ist begrenzt.
- » Photo- oder elektrokatalytische Aktivierung von CO<sub>2</sub> nach dem Vorbild der Natur.

potenzial für die anwendungsorientierte Grundlagenforschung.

Durch **trockenes Reforming** kann CO<sub>2</sub> in Kohlenmonoxid (CO) umgewandelt werden (z.B. mit Methan zu Synthesegas, oder mit Benzol zu Phenol und CO), das analog dem CO aus anderen Quellen für chemische Synthesen herangezogen werden kann. Trotz des zusätzlichen Energiebedarfs können solche Konzepte unter speziellen Bedingungen von Interesse sein.

Die **elektro- und insbesondere photokatalytische Reduktion** von CO<sub>2</sub> wäre eine weitere, sehr elegante Form der Kohlendioxid-Nutzung, die der Syntheseleistung der Natur in der Photosynthese nachgebildet ist. Heute bekannte heterogene und homogene Katalysatorsysteme erfordern aber noch erhebliche Verbesserungen, bevor eine technisch verwertbare Effizienz erreicht ist.

Für die Kopplung von Kohlendioxid mit ungesättigten Substraten wie Butadien oder Acetylenen existieren eine Reihe aktiver Katalysatoren. Mit Ausnahme bestimmter Telomerisierungsreaktionen (Kurayai-Verfahren) gibt es für die entstehenden Produkte jedoch derzeit keinen existierenden Markt, so dass eine weitere technologische Entwicklung sowohl die Herstellung als auch die Produktentwicklung beinhalten muss.

Die direkte Carboxylierung von Kohlenwasserstoffen durch formale Insertion von CO<sub>2</sub> in die C-H Bindung von Alkanen, Aromaten oder Olefinen zählt zu den „dream reactions“ der modernen Katalyseforschung. In der Regel sind diese Reaktionen thermodynamisch nicht möglich. Einige Ausnahmen sind u.a. die Umwandlungen von Methan und CO<sub>2</sub> zu Essigsäure, von Benzol und CO<sub>2</sub> zu Benzoesäure, und von Ethylen und CO<sub>2</sub> zu Acrylsäure. Obwohl u.a. die metallorganische Grundlagenforschung wichtige Hinweise zur Möglichkeit katalytischer Kreisläufe geben konnte, existieren derzeit keine effizienten Lösungen für dieses Problem.

Das Innovationspotential der stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> liegt vor allem in folgenden Bereichen:

- Photo- oder elektrokatalytische Aktivierung nach dem Vorbild der Natur.
- Synthese von Produkten mit hoher Wertschöpfung, bei denen CO<sub>2</sub> als C1-Baustein im Produkt verbleibt.
- Hydrierung von CO<sub>2</sub> mit Wasserstoff aus regenerativen Quellen.

## 2. Sicherung der Energieversorgung

Wie in Kapitel 1 bereits ausgeführt, ist die Sicherung der Energieversorgung eng mit der Sicherung der Rohstoffversorgung verzahnt und deshalb nicht unabhängig voneinander zu betrachten.



### 2.1. Kraftstoffe der Zukunft

Obwohl die Bedeutung von Wasserstoff und gespeicherter chemischer Energie (Batterien) als Energieträger stark steigen wird, ist zu erwarten, dass der größte Anteil der Kraftstoffe für mobile Anwendungen weiterhin auf Kohlenwasserstoffen basieren wird. Während in den entwickelten Industrienationen der Bedarf auf hohem Niveau stagnieren bzw. sogar leicht abnehmen wird, wird es weltweit zu einem enormen Anstieg der benötigten Kraftstoffmengen kommen. Der Anteil von sauerstoffhaltigen Verbindungen im Kraftstoffpool wird leicht ansteigen, da einerseits biogene sauerstoffreiche Kohlenstoffquellen erschlossen werden und andererseits für die Verbrennungseigenschaften eine gewisse Konzentration von Sauerstoff im Kraftstoff positiv ist. Neben den konventionellen Kraftstoffen aus fossilen Rohstoffquellen wird es regional unterschiedliche Anteile an biogenen Kraftstoffen basierend auf nachwachsenden Rohstoffen geben:

- Biodiesel aus Fettsäuremethylestern und deren hydrierten Derivaten
- Ethanol aus der alkoholischen Gärung

Da gleichzeitig die Verfügbarkeit leicht verarbeitbarer Rohöle zurückgeht, müssen in zunehmendem Maße

schwere Rohölsorten, Ölsande und Ölschiefer verarbeitet werden. Diese sind reich an Heteroatomen (Schwefel, Stickstoff, Phosphor) und Metallen. Zur Einhaltung der Qualitäts- und Umweltstandards der modernen Kraftstoffe müssen Schwefel und Stickstoff in den Produkten in Konzentrationen von weniger als 10 ppm vorkommen und die Oktanzahl und Cetanzahl der Produkte muss mit geringem Aufwand einstellbar sein. Allgemeine Ziele sind darüber hinaus die Reduktion des Dampfdrucks, sowie die Minimierung von Aromaten (Toxizität), Naphthenen (schlechte Oktanzahl) und Olefinen (Stabilität).

Kraftstoffe, die diese Anforderungen erfüllen, sollen aus unterschiedlich verzweigten und unterschiedlich großen Kohlenwasserstoffen mit einem H/C Verhältnis von 2 bestehen, um den CO<sub>2</sub>-Ausstoß für eine gegebene Motorleistung zu minimieren. Da die Ausgangsprodukte jedoch wesentlich weniger Wasserstoff pro Kohlenstoff besitzen, muss entweder Wasserstoff zugefügt oder Kohlenstoff entfernt werden. Sofern der dazu benötigte Wasserstoff aus fossilen Quellen gewonnen wird, führt der erste Weg sicherlich und der zweite Weg in vielen Fällen zu einer signifikanten Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Produktion. Dies kann nur minimiert werden, wenn der Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen erzeugt wird oder das entstehende CO<sub>2</sub> abgeschieden und sequestriert wird. Wichtige Schritte auf diesem Weg sind punktuell angeführt.

### Neue Prozesse bzw. Katalysatoren für Kraftstoffe

- Gewinnung von Synthesegas aus Methan, Kohle oder biogenen Quellen mit anschließenden GTL („gas to liquids“) Prozessen über zwei prinzipielle Routen, (a) der Synthese von Methanol und dessen Umsetzung zu Dimethylether, C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Olefinen sowie von Benzin bzw. (b) die Fischer-Tropsch-Synthese mit der anschließenden Umsetzung der Produkte über Hydroisomerisierung und Hydrocracken und der Oligomerisierung von Olefinen.
- Neue Katalysatoren zur direkten Umsetzung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen.
- Neue Katalysatoren zur Umsetzung von Synthesegas zu Ethanol und höheren Alkoholen.

### Verbesserte konventionelle Prozesse und Katalysatoren für Kraftstoffe

- Reduktion von Schwefel und Stickstoff in schweren Erdölfraktionen.
- Ermöglichung hoher Variabilität an Einsatzstoffen, wie Vakuumgasölen, Vakuumrückständen und der Beimischung von Bioölen, Plastikabfällen, Ölschiefer- und Ölsandextrakten in Raffinerie-Prozessen.
- Alternative feste Katalysatoren zur Alkylierung von C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> Alkenen mit Isoalkanen.
- Neue Katalysatoren und Prozesse zum gezielten katalytischen Cracken von Naphtha in Propen und Ethen.

- » Zukünftige Kraftstoffe werden vermehrt aus C<sub>1</sub>-Molekülen aufgebaut sein, wofür die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme und Prozesse unter Einbindung regenerierbarer Energie und Einsatzstoffe erforderlich ist.
- » In konventionellen Prozessen werden zunehmend wasserstoffärmere und mit Heteroatomen belastete Einsatzstoffe verwendet. Neue Katalysatoren müssen in der Lage sein, diese Moleküle zu einem konventionellen Produktspektrum umzusetzen.
- » Die effiziente Einbringung von Wasserstoff aus nachhaltiger Produktion stellt ein Schlüsselproblem dar.

## 2.2. Wasserstoffherzeugung und -speicherung

Wasserstoff ist einer der wichtigsten, umweltverträglichen Energieträger der Zukunft. Er kann aus zahlreichen Rohstoffen hergestellt und effizient energetisch in stationären, dezentralen und mobilen Anwendungen genutzt werden. Die Qualifizierung von Wasserstoff als Energieträger erfordert aber weitere Anstrengungen im Bereich der kostengünstigen und sicheren Bereitstellung, Speicherung, Verteilung und Wandlung.

Stand der Technik ist das Dampfreformieren und/oder die partielle Oxidation von Erdgas oder anderen fossilen Kohlenstoffquellen. Aus dem dabei entstehenden Synthesegas wird über mehrere Stufen (Wassergas-Shiftreaktion, selektive Oxidation oder selektive Methanisierung) hochreiner Wasserstoff gewonnen. Die Prozesskette ist auch für die dezentrale Erzeugung von Wasserstoff unter nicht-stationären Bedingungen geeignet und damit ein Schlüsselement für eine flächendeckende Wasserstoffinfrastruktur. Für solche dynamischen Betriebsbedingungen sind die Standzeiten der Katalysatoren zu verbessern und die Aktivität und Selektivität der Reinigungsverfahren zu steigern. Angesichts der absehbaren Verknappung fossiler Kohlenwasserstoffquellen, müssen beim Übergang zu Wasserstoff als Energieträger neue Zugänge zu Wasserstoff entwickelt und zur technischen Reife gebracht werden.

Die Erzeugung von wasserstoffhaltigem Synthesegas aus Biomasse oder Reststoffen über Modifikationen der klassischen Reformierverfahren ist so ein nahe liegender Weg. Die variable Zusammensetzung der Rohstoffe stellt hier besondere Anforderungen an die Robustheit der Katalysatoren.

Auch die elektrolytische Spaltung von Wasser ist bereits technisch möglich. Die energetische Effizienz wird mit etwa 70 % angegeben, allerdings gilt dies nur für stationäre Betriebsweise, die bei der Nutzung regenerativer Energie nicht immer gewährleistet ist. Optimierte Prozesse für solche Bedingungen müssen entwickelt werden. Als Katalysator wird heute vornehmlich Nickel eingesetzt; das hinsichtlich der Energieeffizienz bessere Platin ist zu teuer. Elektrodenmaterialien mit ähnlich geringen Überspannungen wie an Platin bei geringeren Kosten könnten hier wichtige Fortschritte bringen. Außerdem gilt es, neue Prozessvarianten zu erproben und zu optimieren, wie etwa die Druckelektrolyse oder die Gasphasenelektrolyse.

Die photokatalytische Wasserspaltung ist sowohl bei Nutzung von festen Katalysatoren als auch mit biochemischen oder biomimetischen Systeme von wirtschaftlichen Raum-Zeit-Ausbeuten weit entfernt. Ähnliches gilt für die bisher unterschätzte Alternative der homogen- oder biokatalytischen Verfahren. Im Bereich der Biokatalyse konzentrierten sich Arbeiten in der Vergangenheit vor allem auf die Aufklärung der biochemischen Grundlagen und Regulationsprozesse bei Mikroorganismen, die zur Wasserstoffherzeugung oder Stickstofffixierung eingesetzt werden können. Da diese Enzyme in allen Fällen einen komplexen Metall-Cofaktor im aktiven Zentrum tragen und zudem eine ausgeprägte Sauerstoff-Intoleranz aufweisen, werden sie bislang nur selten in der Biotechnologie verwendet. Schließlich gibt es erste Ansätze, Wasserstoff in elektrochemischen Zellen über die Umwandlung von  $\text{CO}_2$  zu Synthesegas zu gewinnen. Alle diese Verfahren befinden sich noch im Stadium der Grundlagenforschung, haben aber langfristig das Potential die Erzeugung von Wasserstoff zu revolutionieren.

Für mobile Anwendungen kann alternativ zur on-board Erzeugung Wasserstoff in geeigneten Tanks an Bord von Kraftfahrzeugen gespeichert werden. Hierzu werden derzeit die Druckspeicherung (bis 700 bar) und die tiefkalte Flüssigspeicherung in ersten Projekten demonstriert und evaluiert. Wasserstoff-Adsorbentien und/oder Hydrid-bildende Feststoffe versprechen verbesserte **volumetrische** Speicherdichten bei niedrigeren Drücken und moderaten Temperaturen. So kann heute Wasserstoff bei  $-200^\circ\text{C}$  an Aktivkohlen und MOF-Materialien reversibel bis zu 7 Masse-% adsorbiert werden. Die Erschließung von Adsorptionsmaterialien mit sehr großen spezifischen Oberflächen und Adsorptionskapazitäten bei Raumtemperatur inklusive der dazugehörigen kostengünstigen Synthesewege ist eine wichtige Zukunftsaufgabe. In Bezug auf eine ausreichende **gravimetrische** Speicherdichte bieten nur Leichtmetallhydride eine sinnvolle Alternative. Hier müssen Verbindungen identifiziert werden, die geringere Bildungsenthalpien aufweisen und in Kombination mit Katalysatoren schnelle Be- und Entladungsprozesse ermöglichen.

Der Forschungsbedarf in Bezug auf Wasserstoff lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Bereitstellung von genügend aktiven und stabilen Katalysatorsystemen für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen in dezentralen Systemen.
- Bereitstellung von hochaktiven und selektiven Katalysatoren für die Reinigung von Synthesegas.

- Dezentrale, klimaneutrale Wasserstoffherzeugung aus Anbau-Biomasse oder der Verwertung sekundärer Einsatzstoffe über autotherme Reformierung.
- Verbesserung von Prozessen zur Wasserelektrolyse, sowohl hinsichtlich der Elektrokatalysatoren als auch hinsichtlich der Prozessführung.
- Langfristig strategisch angelegte Forschungen zur photokatalytischen Wasserspaltung mit neuen Katalysatorsystemen, um den für die Wasserstoffwirtschaft benötigten Wasserstoff einfach bereitstellen zu können.
- Synthesewege für kostengünstige Adsorbentien mit hoher  $\text{H}_2$ -Speicherkapazität.
- Praxistaugliche Leichtmetallhydridspeicher, die durch geeignete Katalysatoren eine für den Einsatz in Brennstoffzellen ausreichend schnelle Kinetik aufweisen.

- » **Wasserstoff ist einer der wichtigsten, umweltverträglichen Energieträger der Zukunft.**
- » **Angesichts der absehbaren Verknappung fossiler Kohlenwasserstoffquellen, müssen neue Zugänge zu Wasserstoff entwickelt und zur technischen Reife gebracht werden, wobei die variable Zusammensetzung der Rohstoffe hier besondere Anforderungen an die Robustheit der Katalysatoren stellt.**
- » **Die Forschung auf dem Gebiet der photokatalytischen Wasserspaltung ist von großer strategischer Bedeutung für den Aufbau einer neuen Wasserstoffwirtschaft.**

### 2.3 Brennstoffzellentechnologie

Die Brennstoffzelle ist eine Energiewandlungstechnologie mit deutlich höherer Effizienz als konventionelle Energiewandlungsverfahren. Thermodynamisch sind elektrische Wirkungsgrade von über 65 % möglich. Praktisch erreichbare elektrische Wirkungsgrade liegen bei 35-45 %. Werden Anwendungen betrachtet, die auch eine Nutzung der gleichzeitig erzeugten Wärme ermöglichen (Kraft-Wärme-Anlagen im stationären Bereich), so sind Gesamtwirkungsgrade von über 80 % erreichbar.

Der Einsatz von Brennstoffzellen führt immer zu einer deutlichen Reduktion der Schadgas-Emissionen ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{KW}$ ). Zur Bewertung der Reduktion der klimarelevanten  $\text{CO}_2$ -Emission muss der Bilanzraum allerdings die  $\text{H}_2$ -Er-

zeugung mit einschließen. Hierbei schneidet die zentrale  $H_2$ -Erzeugung aus fossilen Brennstoffen aufgrund der Umwandlungs-, Transport- und Speicherverluste in der Betrachtung der Energieumwandlungskette nur etwas günstiger ab als der direkte Einsatz der Kohlenwasserstoffe in Verbrennungskraftmaschinen. Bei Einsatz von Wasserstoff aus „grünen“ Quellen wie Biomasse, Biogas oder Windkraft schließt die Brennstoffzelle als passender hocheffizienter Wandler den nichtfossilen Energiezyklus der Zukunft.

Die Bedeutung der verschiedenen Typen von Brennstoffzellen ist abhängig von deren Anwendungsfeldern, die man in die folgenden drei Kategorien einteilen kann: Stationäre Anwendungen (SOFC, MCFC, PEMFC), portable Anwendungen (primär DMFC, aber auch PEMFC) und mobile Anwendungen (PEMFC).

Im folgenden werden die wichtigsten Brennstoffzellentypen kurz dargestellt und aktuelle Problemstellungen aus katalytischer Sicht erörtert:

Als besonders aussichtsreich und weit entwickelt für verschiedene Anwendungen gilt die **Proton-Exchange-Membrane-Brennstoffzellen (PEMFC)**. PEMFC arbeiten bislang bei 70-80°C. Sowohl die Anoden- als auch die Kathodenreaktion der PEMFC erfordern Katalysatoren aus der Gruppe der Platinmetalle.

Die Wasserstoff Brennstoffzelle ( $H_2$ -PEM) ist die Technologie, die im automobilen Bereich zur Anwendung kommen soll. Aus Ankündigungen der Automobilhersteller geht hervor, dass erste seriennahe Fahrzeuge für Endkunden ab 2015 verfügbar sein sollen, größere Stückzahlen sind ab 2020 geplant. In der automobilen Anwendung stellen die erforderliche Lastwechsel- und Start-Stopp-Zyklusstabilität und auch die angestrebten Kosten pro Leistung anspruchsvolle Herausforderungen dar. Mit den bislang entwickelten Katalysatoren auf der Basis von Platin-, oder Platin-Legierungs-Nanopartikeln auf hochoberflächigem Kohlenstoffträger liegen die Kosten pro Leistung (im wesentlichen Kosten für das eingesetzte Edelmetall) noch in etwa über dem 2-fachen des Wertes, der für die kommerzielle Einführung akzeptabel ist. Ebenso noch unbefriedigend ist die Dauerstabilität. Darüber hinaus gehende zukünftige Entwicklungen zielen auf die Erhöhung der Betriebstemperatur der PEMFC auf bis zu 120°C. Die wesentliche Voraussetzung dafür ist die Entwicklung von Membranen, die auch bei deutlich reduzierter Befeuchtung einen niedrigen Widerstand aufweisen. Gleichzeitig ist die Erhöhung der Betriebstemperatur eine weitere Herausforderung für die Katalysatorstabilität.

**Solid-Oxide-Brennstoffzellen (SOFC)** wurden primär für stationäre Anwendungen entwickelt; wegen der hohen Betriebstemperatur (800°C) ist hier insbesondere die Herausforderung, die thermische Zyklisierbarkeit zu gewährleisten. Eingesetzt werden hier hauptsächlich Nickelkatalysatoren, mit denen sowohl Methan als auch CO als Anodenbrenngas umgesetzt werden können. Zunehmend rückt der Einsatz von SOFC auch für kleinere Leistungsklassen als Auxiliary Power Units (APU) in den Vordergrund. Zur Bereitstellung des geeigneten Brenngases für die Brennstoffzelle reicht eine Vorreformierung. Dadurch wird die Systemkomplexität im Vergleich zur PEMFC deutlich reduziert und die Einführung von Brennstoffzellensystemen für logistisch verfügbare Kraftstoffe rückt deutlich näher. Die angestrebten Leistungen liegen bei 1 kW für den Freizeitbereich und bis zu 5 kW für den Transportbereich.

Die **Molten-Carbonate-Brennstoffzelle (MCFC)** ist eine weitere Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Als Elektrolyt dient eine Schmelze aus Kalium- und Lithiumcarbonat bei 600-650°C. Durch die hohen Betriebstemperaturen ist die MCFC unempfindlich gegen Kohlenmonoxid (CO) und eignet sich insbesondere für Brenngase mit höherem Kohlenstoffgehalt. Zur Brenngasaufbereitung reicht eine Entschwefelung und eine Vorreformierung. Die wesentlichen Herausforderungen liegen hier in der Erhöhung der Laufzeit durch Optimierung der Korrosionsbeständigkeit der eingesetzten Materialien und in der Kostenreduktion. Einsatzgebiete für die MCFC sind z.B. industrielle Kraft-Wärme-Kopplung und die stationäre Energieerzeugung im mittleren und großen Leistungsbereich.

Mit der **Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)** werden derzeit etwa 10-fach geringere Leistungsdichten als mit  $H_2$ -PEM Brennstoffzellen erreicht. Hauptschwierigkeiten sind hier auf der Materialseite die deutlich zu niedrige Anodenaktivität und der noch zu hohe „crossover“ des Methanols zur Kathode, der dort Potentialverluste verursacht, so dass in der Praxis mit geringeren Wasser/Methanol-Verhältnissen gearbeitet werden muss. Eine weitere immer wichtige Aufgabenstellung ist die Miniaturisierung der Brennstoffzelle und der zugehörigen Peripherie für den Einsatz in portablen Geräten. Dazu müssen besondere Strukturen entwickelt werden, die einen passiven Betrieb, ohne Unterstützung durch Hilfsaggregate erlauben. Bei Anwendungen in portablen Geräten liegen die Leistungen derzeit im 100 mW-Bereich. Systeme für Ladestationen und Energieversorgung für Bordelektronik in Wohnwagen und Yachten bei 50-100 W.

Folgende Entwicklungslinien sind auf dem Gebiet der Brennstoffzellen von strategischer Bedeutung:

#### 1. PEMFC:

- Entwicklung von Lastwechsel- und zyklenstabilen Elektrokatalysatoren für die automobilen PEMFC im Arbeitsbereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $+120^{\circ}\text{C}$  mit
  - einer elektrochemischen Aktivität, die einer Platin-Massenaktivität von  $\geq 0,4 \text{ A/mg Pt}$  entspricht.
  - einer elektrochemischen Potential-Stabilität des Katalysators von über 300.000 Lastwechseln und 30.000 Start-Stopp-Zyklen.
- Entwicklung von Edelmetall-freien Elektrokatalysatoren.

#### 2. DMFC:

- Entwicklung neuer DMFC-Anodenkatalysatoren und Anodenstrukturen mit deutlich niedrigeren Anodenüberspannungen und hoher Potential-Stabilität.
- Entwicklung neuartiger Methanol – insensitiver Kathodenkatalysatoren für DMFC.
- Entwicklung spezieller Elektroden – Mikro- und Nanostrukturen für passive und dampfbetriebene DMFC (Mikrobrennstoffzellen).

#### 3. SOFC:

- Langzeitstabile Anodenkatalysatoren mit deutlich reduzierter Neigung zur Kohlenstoffabscheidung für den Einsatz höherer Kohlenwasserstoffe in der SOFC.

- » Beim Einsatz von regenerativ erzeugtem Wasserstoff leisten Brennstoffzellen einen entscheidenden Beitrag zur Minimierung der Schadgas-Emissionen.
- » Die Anforderungen an die Katalysatoren für Brennstoffzellensysteme hängen vom Typ der Brennstoffzelle ab und betreffen u.a. Aktivität, Langzeitstabilität und Kostenreduktion.

## 2.4. Elektrokatalyse

Die elektrochemische Verfahrenstechnik wird derzeit überwiegend durch die Produktion der Grundchemikalien Chlor und Natronlauge im Rahmen der Chlor-Alkali-Elektrolyse beherrscht. In diesem auch als Elektrokatalyse bezeichneten Bereich ist es in den letzten Jahren zu beträchtlichen Fortschritten gekommen, was die Einsparung von Energie und somit auch von  $\text{CO}_2$  anbelangt. So konnte durch die Kombination der Technologie der Brennstoffzelle (speziell der alkalischen Brennstoffzelle) mit einer herkömmlichen Elektrolysezelle die für den Betrieb solcher Anlagen notwendige Zellspannung um fast ein Volt abgesenkt werden. Bei diesem Verfahren entsteht kein Wasserstoff, sondern der zugeführte Sauerstoff wird „verzehrt“ und in Hydroxidionen umgewandelt. Diese Technologie wird auch als Sauerstoff-Verzehr-Kathoden-(SVK)-Technik bezeichnet.

Ca. 5 % der weltweiten Chlor-Produktion erfolgt durch Salzsäure-Elektrolyse, mittels der Salzsäure-SVK-Technologie sind es derzeit ca. 240 kt Chlor pro Jahr. Für diese Elektrolyse wurde bereits die SVK-Technologie entwickelt, die auf Technologie-Komponenten der Proton-Exchange-Membrane-(PEM)-Brennstoffzelle zurückgreift. Die Anpassung von PEM-Brennstoffzellen-Know-how auf die Salzsäure-Elektrolyse gelang durch große Fortschritte im Bereich der Entwicklung von Elektrokatalysatoren auf Basis Rhodiumsulfid. Weitere Forschung speziell im Bereich des Elektrokatalysators lässt eine weitere Absenkung der benötigten Zellspannung und damit eine Verringerung des Energiebedarfs erwarten.

Elektroorganische Synthesen konnten sich bis auf die Herstellung von Adipodinitril (Monsanto-Verfahren/Baizer-Prozess) im größeren Maßstab nicht etablieren. Auch bei diesem Prozess liegt das Geheimnis in der richtigen Wahl des Elektrokatalysators. Dieser Prozess hat derzeit noch eine Jahreskapazität von ca. 500.000 t. Daneben ist noch im größeren Maßstab die Elektrofluorierung bekannt (Simons-Prozess und Phillips-Prozess). Diese Verfahren werden verwendet, um eine Perfluorierung organischer Substanzen in Fluorwasserstoff, bzw. in  $\text{KF/HF}$  herbeizuführen.

Speziell im asiatischen Bereich wird noch intensiv auf neuen Elektrodenmaterialien bzw. Elektrokatalysatoren geforscht. In Europa wurden unlängst leitfähige (Bordotierte) Diamantelektroden für aromatische Kopplungsreaktionen diskutiert, die sich unter anderem auf die Synthese von Feinchemikalien mit höherer Wertschöpfung richten.

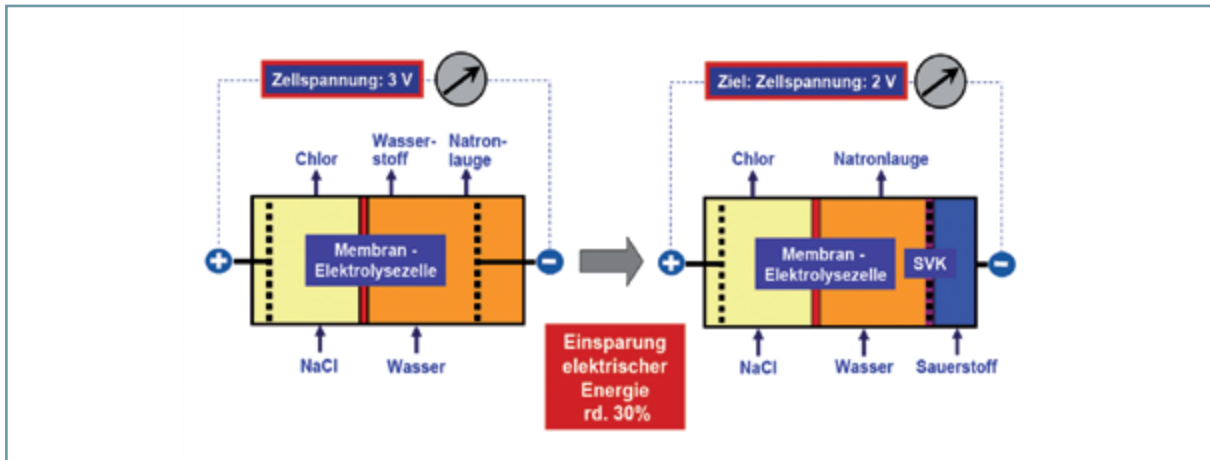


Abbildung 5: Chlor-Alkali-Elektrolyse: Vergleich einer herkömmlichen Elektrolysezelle (links) mit der Sauerstoff-Verzehr-Kathoden-(SVK)-Technik (rechts)

Weiterer Forschungsbedarf:

- Verbesserte Elektrokatalysatoren, die die benötigte Zellspannung nochmals erniedrigen und damit zu einem geringeren Energieverbrauch führen.
- Verbesserte und stabilere Membranen für den elektrochemischen Zellaufbau.
- Übertragung auf andere Verfahren der Grundstoffindustrie.

- » Verbessertes Verständnis und neue Elektrokatalysatoren können zu einer signifikanten Energie-Einsparung führen.
- » Neue Elektroden eröffnen Zugang zu neuen Reaktionen in der Feinchemie.



## 3. Gesundheit und Ernährung



© BASF SE

### 3.1. Wirkstoffe

Die Entwicklung von neuen Wirkstoffen im Pharma- und Agrobereich ist von wesentlicher Bedeutung für die Gesundheitsversorgung und die Ernährung einer weiter wachsenden Weltbevölkerung. Beispielsweise kann das Problem der vermehrt auftretenden Resistenzen gegen vorhandene Antibiotika nur durch neue innovative Wirkstoffe gelöst werden. Aufgrund der stereoselektiven Natur von Wirkstoff-Target-Wechselwirkungen besteht ein zunehmender Bedarf an enantiomerenreinen Verbindungen. Die beiden Enantiomere eines Wirkstoffes können dabei unterschiedliche Wirksamkeit besitzen, und zudem ein unterschiedliches Maß an Nebenwirkungen hervorrufen. Es ist daher verständlich, dass z.B. 2004 von den zehn meistverkauften Pharmazeutika mehr als die Hälfte in enantiomerenreiner Form angeboten wurden, wobei die Zahl auf Grund gesetzlicher Vorgaben noch zunehmen wird. Diesem gesteigerten Bedarf an enantiomerenreinen Verbindungen stehen große akademische Fortschritte auf dem Gebiet der asymmetrischen Synthese und Katalyse gegenüber, welche allerdings in vielen Fällen noch nicht in der industriellen Praxis umsetzbar sind.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten, Wirkstoffe enantiomerenrein herzustellen, ist die asymmetrische Katalyse in vielen Fällen das ökonomisch und ökologisch

vorteilhafteste Verfahren. Dabei stellt bei der Herstellung von Wirkstoffen die Racematspaltung (d.h. die unselektive Synthese des Enantiomeregemisches und die anschließende Trennung) und somit der Verlust von 50 % des Materials, noch immer die am meisten angewandte Methode dar. Eine Herausforderung ist die Entwicklung von Verfahren zur dynamischen Racematspaltung, bei der in situ die Reracemisierung des nicht verwendeten Enantiomers erfolgt. Dies gelingt in der Regel durch Kombination verschiedener katalytischer Schritte.

Im Bereich der akademischen Forschung dominieren aktuell asymmetrische homogen- und biokatalytische Methoden. Industriell angewendet werden allerdings derzeit nur wenige dieser Verfahren, z.B. asymmetrische katalytische Hydrierungen und biokatalytische kinetische Racematspaltungen, da die Mehrzahl der bekannten asymmetrischen Katalysereaktionen hinsichtlich Katalysatorstandzeit und -aktivität nicht den industriellen und damit wirtschaftlichen Ansprüchen genügt. Weitere wichtige, verbesserungsbedürftige Punkte sind die Verlässlichkeit und die häufig notwendige aufwendige (Katalysator-)Optimierung, da auch die zeitnahe Realisierung von großer Bedeutung für den wirtschaftlichen Erfolg ist. Die Entwicklung von robusten und vorhersagbar erfolgreichen Katalysatorsystemen auf einem quantitativen Verständnis der ablaufenden Vorgänge würde daher einen

großen Fortschritt darstellen. Ansatzweise gelingt dies bereits im Bereich der Biokatalyse, indem Stoffwechselwege von Bakterien auf der Basis von Stoffflussanalysen entsprechend verändert werden.

Bislang lediglich im Bereich der Bulk- und Feinchemie genutzte katalytische Reaktionen werden zur Modifizierung bekannter Wirkstoffleitstrukturen genutzt. Hier sind insbesondere metallorganisch katalysierte C-C-Kupplungs- und selektive Oxidationsreaktionen zu nennen. Es ist vorauszusehen, dass der vermehrte Einsatz von Katalysatoren einerseits die Wirkstoffproduktion, andererseits aber auch das Finden neuer Wirkstoffe positiv beeinflussen wird. Folgende Entwicklungslinien sind im Bereich chiraler Wirkstoffe von großer Bedeutung:

- Entwicklung von hochselektiven und -aktiven Katalysatoren, die die kostengünstige Produktion enantiomerenreiner Verbindungen erlauben.
- Entwicklung von neuartigen biomimetischen Katalysatoren für die asymmetrische Katalyse.
- Entwicklung von allgemein anwendbaren chiralen (Bio-)katalysatoren für asymmetrische Oxidations- und Carbonylierungsreaktionen.
- Entwicklung von Katalysatoren für enantioselektive reduktive Aminierungen.
- Entwicklung neuer Methoden zur dynamisch-kinetischen Racematspaltung.
- Mechanistische Untersuchung und in der Folge die Entwicklung robuster und vorhersagbar erfolgreicher asymmetrischer Katalysatorsysteme.

Neben den eher dem Bereich der Medizin zuzuordnenden pharmazeutischen Wirkstoffen gibt es darüber hinaus noch zahlreiche Verbindungen, die auf Grund ihrer speziellen Eigenschaften z.B. in der Kosmetikindustrie oder anderen Industriezweigen eine Rolle spielen. Auf diese wird u. a. in Kapitel 5.4. eingegangen.

- » **Bio- und Chemokatalyse spielen bei enantiomerenreinen Wirkstoffen eine wichtige Rolle.**
- » **Zur Ausweitung des Einsatzes sind ein besseres mechanistisches Verständnis und in der Folge die Entwicklung robuster und vorhersagbarer Katalysatorsysteme erforderlich.**

### 3.2. Nahrungs- und Futtermittel

Die wachsende Weltbevölkerung bedingt einen steigenden Eiweißbedarf, der entweder über einen gezielten Ausbau der Tierbestände oder durch verstärkte Nutzung pflanzlicher Proteinquellen bereitgestellt werden kann.

Zur gezielten, ressourcenschonenden Veredelung von natürlichen Lebensmittel- und Futterquellen können diesen aus ernährungsphysiologischen oder diätetischen Gründen bestimmte Ergänzungsstoffe zugesetzt werden. Neben Stoffen, welche die Beschaffenheit und Handhabbarkeit verbessern, sind dies vor allem bedarfskalkulierte Mengen an Aminosäuren und Vitaminen gefolgt von Mineralien und Spurenelementen.

Bei Lebensmitteln werden vor allem während des Herstellprozesses verschiedene katalytische Schritte genutzt, wobei sehr stark die Enzymkatalyse dominiert. Beispiele sind der Einsatz von Proteasen in der Käseherstellung oder Pektinasen und Amylasen in der Klärung und Schönung von Fruchtsäften. Zusatzstoffe werden ebenfalls oft mit Hilfe katalytischer Teilschritte hergestellt. Der Süßstoff Aspartam ist ein Dipeptid, bei dem sowohl die Herstellung der Bausteine als auch die Kopplung durch Biokatalysatoren erfolgt. Aber auch konventionelle Verfahren wie katalytischen Hydrierungen finden z.B. bei der Fetthärtung nach wie vor Verwendung.

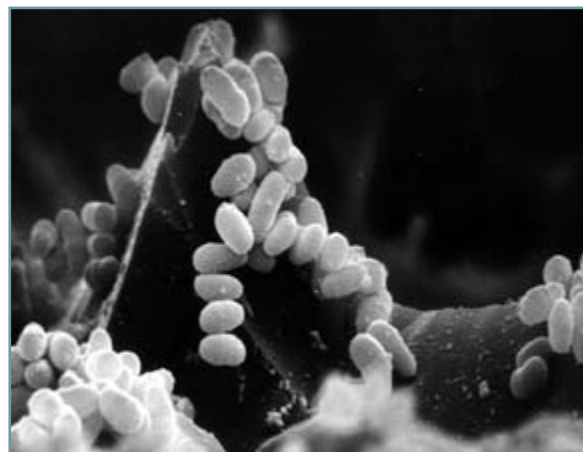


Abbildung 6: Corynebakterium für die Herstellung von Aminosäuren (Quelle: FZ Jülich)

Eine moderne Tierzucht verlangt zunehmend eine stärkere Berücksichtigung ökologischer Faktoren und zwingt mehr und mehr zu einer bedarfsangepassten Versorgung mit hochwertigen Produkten der Mischfutterindustrie, vor allem wenn nährstoffarme Aufarbeitungsprodukte der Agrarindustrie, wie z.B. Rapsschrot, Sojaschrot, Weizenkleie oder Molke, eingesetzt werden.

Zu den wichtigsten Aminosäuren, die bei der Tierernährung eingesetzt werden, zählen vor allem D,L-Methionin, L-Lysin als HCl- oder Sulfatsalz sowie L-Threonin und L-Tryptophan. Von diesen Proteinbausteinen werden jährlich weltweit insgesamt annähernd 2 Mio. Tonnen hergestellt.

Die technischen Verfahren zur industriellen Produktion von D,L-Methionin gehen ausnahmslos alle von den gleichen Rohstoffen Acrolein, Methylmercaptan, Cyanwasserstoff bzw. Natriumcyanid aus, deren großtechnische Herstellung ohne den Einsatz hocheffizienter, heterogener Katalysatoren nicht denkbar wäre. Weiterhin spielen katalytische Schritte auch bei der anschließenden Umsetzung dieser Stoffe im Methioninprozess eine wichtige Rolle. Die gleichfalls wichtigen Aminosäuren L-Lysin, L-Threonin und L-Tryptophan werden üblicherweise fermentativ aus unterschiedlichen Kohlenhydratquellen gewonnen, wobei im Rahmen des Fermentationsvorganges eine Vielzahl enzymkatalysierter Teilschritte im Mikroorganismus stattfinden.

Die mengenmäßig wichtigsten Vitamine, die als Zusatz sowohl für Futtermittel als auch für Nahrungsmittel benötigt werden, sind die wasserlöslichen Vitamine B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub> und das fettlösliche Vitamin E. Dominierend sind chemische oder biotechnologische, bzw. auch kombinierte Herstellverfahren. Das zur Stoffklasse der Chromanole gehörende Vitamin E, bestehend aus einer Hydrochinon-Einheit und einer isoprenoiden Seitenkette, wird dabei, je nach Hersteller, in einer Reihe von säure- oder basenkatalysierten Kondensationsreaktionen und teilweise metallkatalysierten Schritten aus kleinen Molekülbausteinen synthetisiert.

Kostengetrieben ergeben sich für die Produktion der Zusatzstoffe somit wichtige strategische Entwicklungsschwerpunkte:

- Einsparung von Synthesestufen durch Verwendung neuartiger Katalysatoren zur verfahrenstechnischen Vereinfachung des Herstellprozesses.
- Konsequente Einführung von katalytischen Syntheschritten anstelle von nichtkatalysierten Umsetzungen zur Verbesserung der ökonomischen und ökologischen Kennzahlen bei den praktizierten chemischen Prozessen.
- Im Fall von Methionin eine Optimierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren im Hinblick auf eine weitere

Steigerung der Produktausbeuten und der Katalysatorstandzeiten.

- Die effiziente Herstellung von Aminosäuren und Vitaminen auf biotechnologischem Wege.

» Die effiziente Herstellung von Zusatzstoffen wie Aminosäuren und Vitaminen hängt maßgeblich von der Entwicklung und vom Einsatz innovativer katalytischer Prozesse ab.

» Die moderne Tierzucht verlangt zunehmend eine stärkere Berücksichtigung ökologischer Faktoren und zwingt zu einer bedarfsangepassten Versorgung mit hochwertigen Produkten der Mischfutterindustrie.

### 3.3. Düngemittel

Der Welt-Düngemittelmarkt hat eine außerordentlich große Bedeutung, da etwa die Hälfte der Menschheit von Nahrungsmitteln leben, die mit künstlicher Düngung erzeugt werden. Wesentliche Bestandteile moderner Düngemittel werden über katalytische Prozesse hergestellt. Ammoniak (NH<sub>3</sub>) ist der wichtigste Grundstoff zur Herstellung von stickstoffhaltigen Düngemitteln. Mehr als 85 % der Welt-Ammoniak-Produktion werden zur Düngemittelherstellung verwendet. Aus dem Wachstum der Menschheit von derzeit 1,2 %<sup>4)</sup> jährlich ist auch eine notwendige Steigerung der Düngemittelproduktion abzuleiten. Der Weltmarkt an anorganischen Düngemitteln lag bei ca. 110 Mio. t Stickstoff (N), entsprechend etwa 130 Mio. t Ammoniak im Jahr 2006<sup>5)</sup>.

Zur Herstellung der Ausgangsstoffe Wasserstoff und Stickstoff und für die Ammoniaksynthese selbst werden eine Vielzahl von Katalysatoren benötigt. Der Energiebedarf bei der Ammoniaksynthese ist sehr groß: Etwa 1 % der in der Welt erzeugten Energie wird zur Herstellung des dazu notwendigen Wasserstoffs benötigt, womit die Ammoniakproduktion einer der größten einzelnen Energieverbraucher der Welt ist. Obwohl die Katalysatoren bereits einen hohen Entwicklungsstand erreicht haben, werden Neuentwicklungen dann interessant, wenn dadurch der Energiebedarf und damit die Wirtschaftlichkeit der Prozesse weiter verbessert werden. Da es sich hier um sehr große Produktionsmengen handelt, sind schon kleine Verbesserungen von enormer wirtschaftlicher Bedeutung. Ein Vergleich der einzelnen Komponenten von Ammoniak-Anlagen zeigt, dass die Sektion, in der das Erdgas in Synthesegas umgewandelt wird (Reformer),

<sup>4)</sup> <http://esa.un.org/unpp>

<sup>5)</sup> CEH, Ammonia, 2007

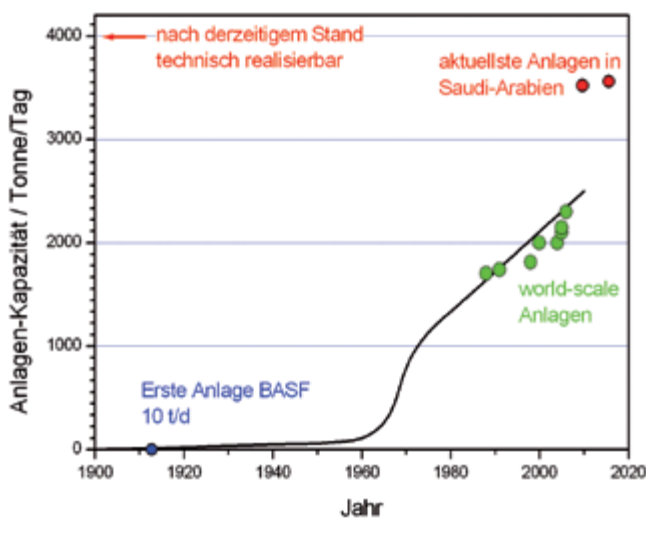


Abbildung 7: Produktionskapazität von Ammoniak-Anlagen

einen bedeutenden Anteil sowohl der Investitionskosten als auch des Energieverbrauchs ausmacht. Die sogenannte „Economy of Scale“ führt dazu, dass die Investitionskosten bezogen auf die produzierte Menge Ammoniak umso geringer sind, je größer die Kapazität der Anlage ist. Das hat zu einer stetigen Erhöhung der Anlagenkapazität geführt. Derzeit werden in Saudi-Arabien Anlagen mit einer Kapazität von 3.300 t/Tag betrieben. Aus technischer Sicht sind Anlagen mit einer Kapazität von 4.000 t/Tag realisierbar. Auch an dieser Stelle ist der Einsatz von hocheffizienten Katalysatoren erforderlich, um die Größe der Reaktoren möglichst gering zu halten.

- » Die „Economy of Scale“ fordert immer größere Anlagen, in denen Reaktor und Katalysator perfekt aufeinander abgestimmt sind.
- » Bereits kleine Verbesserungen des Katalysators und damit Erhöhung der Ausbeute oder Selektivität der Reaktion führen auf Grund der riesigen Produktionszahlen zu signifikanten Energieeinsparungen und Umweltentlastungen.

Auch gänzlich neue Katalysatorsysteme sind denkbar, die eine direkte Stickstoff-Fixierung bei Normaldruck und Raumtemperatur erlauben würden. Diese Konzepte sind aber selbst im Labormaßstab noch nicht mit hinreichenden Ausbeuten realisiert worden.

Bedeutende Entwicklungslinien von strategischer Bedeutung bei der Düngemittel-Herstellung sind:

- Die Realisierung sehr großer Ammoniakanlagen erfordert die Entwicklung von Katalysatoren und Apparaten, die aufeinander abgestimmt sind.
- Ammoniak-Synthese mit Katalysatorsystemen, die beispielsweise das Aktivzentrum der Nitrogenase nachahmen und eine Reaktion bei Normaldruck und Raumtemperatur erlauben.
- Vorhersage von Katalysatorzusammensetzungen mit einer verbesserten Effizienz für die Stickstoff-Fixierung auf Basis von physikalischen und chemischen Oberflächeneigenschaften.

## 4. Schutz der Umwelt



### 4.1. Katalytische Wasser- und Abwasserreinigung

Wasser stellt nicht nur das wichtigste aller Lebensmittel an sich dar, sondern ist darüber hinaus in der Landwirtschaft unabdingbare Voraussetzung für die Sicherung der menschlichen Ernährung. Aufgrund der steigenden Weltbevölkerung und des verbesserten Lebensstandards wird der Bedarf an sauberem Wasser in Zukunft dramatisch zunehmen und zu einer massiven Verknappung führen. Daher ist der Schutz der Ressource Wasser von fundamentaler Bedeutung für die Existenz der Menschheit.

In Deutschland werden etwa 70 % des Trinkwasseraufkommens aus Grundwasser gewonnen. Bereits heute sind zahlreiche Oberflächen- und Grundwässer mit einer Vielzahl von anthropogenen Substanzen, z.B. Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten, halogenierten oder halogenfreien Kohlenwasserstoffen wie Methyl-tert-butylether (MTBE), Nitrat sowie pharmakologisch und endokrin wirksamen Substanzen belastet. Diese Situation wird sich in den nächsten Jahren und Jahrzehnten eher verschärfen.

Neben einer intensiven Landwirtschaft sind auch unzureichend wirksame kommunale und industrielle Abwasserreinigungsverfahren Verursacher des Problems. Die heutigen Wasser- und Abwasserbehandlungstechnologien müssen verbessert werden, um den zukünftigen

steigenden Anforderungen gewachsen zu sein. Die Versorgung mit einwandfreiem Trinkwasser und damit eine Lebensgrundlage ist in vielen Ländern unzureichend oder akut gefährdet. Es besteht daher ein Bedarf an neuen, innovativen Technologien zur Wasser- und Abwasserreinigung. Dabei ist zu unterscheiden zwischen der Reinigung hoch und komplex belasteter Industrieabwässer mit eher punktuellm Anfall und dem diffusen Eintrag großer Wassermengen über belastete Flächen.

Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung und Ressourcenschonung sind zunächst naturnahe, einfache Verfahren, die auf dem biologischen Abbau von Schadstoffen basieren, wie z.B. Wurzelraumanlagen, anzuwenden. Wenn diese dem Problem nicht gerecht werden, kommen die meist kostenintensiveren physikalisch-chemischen – in der Regel kombiniert mit mikrobiologischen – Verfahren zum Zuge.

Ein Ziel sollte es sein, die großen Erfolge der Katalyse bei der Reinigung von Gasen auf die Reinigung von Wasser zu übertragen, also vergleichbar effiziente katalytische Wasserreinigungstechnologien zu entwickeln. Dies würde nicht nur einen Beitrag zur globalen Umweltentlastung und Ressourcenschonung leisten, sondern auch in einem bislang vernachlässigten Marktbereich die Stellung der deutschen umwelttechnischen Industrie stärken. Allerdings muss man einschränkend berücksichtigen,

dass der in der Gasphasenkatalyse verfügbare Parameter Reaktionstemperatur für die Katalyse in der Wasserphase praktisch nicht zur Verfügung steht. Alle Reaktionen müssen – wenn sie in der Umwelt durchgeführt werden – bei Temperaturen zwischen 15°C und 30°C hinreichend schnell verlaufen.

Ein neues Tätigkeitsfeld der chemischen Industrie entsteht bei der Umwandlung von Biomassen in Treibstoffe und Chemikalien. Dabei werden große Wassermengen mit polaren organischen Verbindungen kontaminiert. Diese Wasserströme so aufzuarbeiten, dass sie prozessintern recycelt oder landwirtschaftlich genutzt werden können, stellt eine neue, anspruchsvolle Aufgabe für Wasserbehandlungstechnologien dar.

Konkrete Herausforderungen von strategischer Bedeutung bestehen in den folgenden Bereichen:

- Erhöhung der Selektivität und Langzeitstabilität von Katalysatoren zur Nitratreduktion in Grund- und Abwässern.
- Optimierung von Katalysatoren zur Hydrodechlorierung chlorierter Kohlenwasserstoffe.
- Entwicklung von Katalysatoren zur Oxidation von Ammoniak/Ammonium zu Stickstoff unter milden Reaktionsbedingungen.
- Erweiterung der Palette von Oxidationskatalysatoren auf Eisenbasis, z.B. durch Einbau in Zeolithe.
- Entwicklung von kolloidalen Reagenzien und Katalysatoren, die für einen *in situ*-Einsatz in kontaminierten Grundwasserleitern geeignet sind – Nanokatalyse.
- Entwicklung von Katalysatoren zum Abbau von Pharmazeutika in Krankenhausabwässern.
- Kombination von adsorptiver Anreicherung von Spurenstoffen und ihrer katalytischen Umsetzung.
- Schutz von Katalysatoren gegen das Überwachsen und Deaktivieren durch Biofilme im Langzeitbetrieb.

» Katalyse in kontaminierten Wässern hat nur dann eine praktische Chance, wenn die Katalysatorsysteme hinreichend langzeitstabil gegen eine Vielzahl von möglichen Katalysatorgiften, insbesondere natürliche organische Wasserinhaltsstoffe sind.

## 4.2. Behandlung von Industrieabgasen

Die chemische Industrie in Deutschland hat u.a. durch den Einsatz von modernen katalytischen Prozessen den Energieverbrauch pro Produktionseinheit seit 1970 etwa halbiert. Damit leistet die Katalyse einen wesentlichen Beitrag zum vorbeugenden Umweltschutz.

Noch bekannter als die Rolle der Katalyse beim vorbeugenden Umweltschutz aber ist der Einsatz katalytischer Verfahren als Sekundärmaßnahme. Mit Katalysatoren zur Luftreinhaltung werden seit vielen Jahren die verschiedensten Emissionen reduziert – vor allem aus dem Bereich Transport und Verkehr (Autoabgaskatalysator, siehe Kap. 4.3.), aus Kraftwerken (Rauchgasentschwefelung und -entstickung), aber auch aus diversen industriellen und gewerblichen Anwendungen. Heute ist in den meisten Fällen die Erreichung oder Unterschreitung gesetzlicher Grenzwerte bzgl. der Emissionen organischer Lösemittel, Stickoxiden, SO<sub>2</sub>, Dioxinen oder Kohlenmonoxid das Ziel. Hier kann man auf jahrzehntelange Erfahrungen in der Anwendung bewährter Katalysatorsysteme zurückgreifen.

Aufgrund der globalen Erwärmung und der damit verbundenen Klimaveränderungen treten zukünftig mehr und mehr die so genannten Treibhausgase in das Blickfeld der Öffentlichkeit. Hierzu gehören neben Kohlendioxid insbesondere Methan und Lachgas (N<sub>2</sub>O), deren Klimarelevanz jeweils zwischen 25 und 30 % bezogen auf CO<sub>2</sub> ausmacht. Obwohl beide Gase nur in relativ geringer Konzentration vorliegen, entfalten sie pro Molekül ein Vielfaches der Treibhauswirkung im Vergleich zu Kohlendioxid. Moderne Katalysatorentwicklungen bieten hier ein erhebliches Potential zur nachhaltigen Reduzierung auch dieser Treibhausgas-Emissionen.

Ein erfolgreiches Beispiel für die Anwendung von Katalysatoren zur Reduzierung von Treibhausgasen ist der Einsatz von Katalysatoren zur Reduzierung von Lachgas aus Salpetersäureanlagen, eine Anwendung die schon heute ca. 10 Mio. t CO<sub>2</sub>-Äquivalente pro Jahr ausmacht.

Zukünftige strategische Entwicklungslinien auf dem Gebiet der Abgasnachbehandlung sind:

- Ausweitung der katalytischen Reduzierung der Treibhausgase (z.B. Methan, N<sub>2</sub>O) auf neue Anwendungsgebiete (Klärschlammverbrennung, Wirbelschichtverfahren, Gasmotoren, Zement- und Glasindustrie).
- Entwicklung von effektiven Adsorptionsmethoden für flüchtige Kohlenwasserstoffe aus z.B. Lackierereien,

Druckereien (Anreicherung mit anschließender katalytischer Oxidation und ggf. Rückgewinnung von Lösemitteln oder Wärmeenergie).

- Entwicklung von Adsorptions- und Oxidationsverfahren für Spurengase aus der Halbleiterindustrie.

- » Die katalytische Behandlung von Industrieabgasen ist bereits auf einem hohen Niveau in den Industriestaaten etabliert.
- » Verbesserungen sind vor allem durch Kombination von mehreren Verfahrensschritten zu erzielen.
- » Potentiale für die Entwicklung von neuen Katalysatoren liegen insbesondere bei der Tieftemperaturreduktion von NO und N<sub>2</sub>O und der Tieftemperaturoxidation von schwer oxidierbaren Kohlenwasserstoffen insbesondere Methan.

### 4.3. Abgasnachbehandlung bei Verbrennungsmotoren

Anthropogen bedingte Veränderungen der Erdatmosphäre werden in der Öffentlichkeit zunehmend kritisch diskutiert. Im Brennpunkt des Interesses stehen CO<sub>2</sub>-Emissionen, die zum sog. Treibhauseffekt führen, sowie Kohlenmonoxid-, Kohlenwasserstoff-, Stickoxid- und Partikelemissionen, die Gesundheitsgefährdungen darstellen.

Ein substantieller Anteil der genannten Schadstoffe stammt von Abgasen aus Verbrennungsmotoren, die zum Antrieb von Kraftfahrzeugen genutzt werden. Der Wunsch einer immer größer werdenden Zahl an Menschen nach mehr Mobilität lässt einen weiteren Anstieg dieser Emissionen befürchten.

Um die Auswirkungen der Motorisierung auf Mensch und Natur zu reduzieren, ist es erforderlich, verbrauchsärmere Motoren und bessere Abgasreinigungssysteme (Katalysatoren) zu entwickeln. Beide Aufgaben sind nicht unabhängig voneinander zu sehen, sondern müssen aufeinander abgestimmt sein, da Verbesserungen im Kraftstoffverbrauch unmittelbaren Einfluss auf die Abgaszusammensetzung haben. Aufgrund der Schwefelempfindlichkeit der Abgaskatalysatoren muss zusätzlich die Kraftstoffqualität in die Betrachtung miteinbezogen werden.

In den letzten Jahren ist es der europäischen Automobilindustrie in Zusammenarbeit mit den Katalysator- und Kraftstoffproduzenten gelungen, sowohl den Kraftstoffverbrauch als auch die Emissionen deutlich zu senken.

Ermöglicht wurde dies durch die Entwicklung mager (überstöchiometrisches Luft/Kraftstoff Verhältnis) betriebener Ottomotoren mit Benzindirekteinspritzung, die Optimierung der schon immer im mageren Bereich und mit Direkteinspritzung arbeitenden Dieselmotoren, die Reduzierung des Schwefelgehaltes der Kraftstoffe und die Entwicklung hocheffizienter Abgasreinigungssysteme.

Für den Otto-Magermotor hatte dies zur Folge, dass der bisher bei Benzinmotoren allein eingesetzte Dreiwegekatalysator durch einen NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysator ergänzt werden musste, da der Dreiwegekatalysator in den Phasen des Magerbetriebes NO<sub>x</sub> nur unzureichend abbaut. Durch den Einsatz spezieller Bariummaterialien bei den NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysatoren, die Unterbringung des Speichers an einer kälteren Stelle im Auto (Unterbodenposition) und die Verfügbarkeit schwefelärmeren Benzins (weniger als 10 ppm Schwefel) ist es gelungen, die ab September 2009 geltenden Euro 5 Grenzwerte auch im Dauerbetrieb einzuhalten.

Bei Diesel-PKW's konnten durch leistungsstärkere Oxidationskatalysatoren und bessere Rußfilter die Kohlenmonoxid-/Kohlenwasserstoffemissionen und die Rußpartikelemissionen ebenfalls unter die strengen Euro 5-Grenzwerte abgesenkt werden. Der für das Abbrennen des Rußes erforderliche zusätzliche Kraftstoffverbrauch lässt sich durch eine Katalysatorbeschichtung des Filters minimieren.

Bei LKW's hat sich zur Entfernung der bei kraftstoffarmem Betrieb in höherer Konzentration vorhandenen Stickoxide der Einsatz eines Vanadium enthaltenden SCR-Katalysators (Selective Catalytic Reduction) durchgesetzt. Die erforderliche Infrastruktur für den für diese Technologie als Reduktionsmittel eingesetzten Harnstoff wurde geschaffen. Die hohe Effizienz der SCR-Technologie ermöglicht eine Dieseleinsparung bei LKW's von bis zu 10 %.

Für die Zukunft sind weitere Kraftstoffeinsparungen unabdingbar. Ab 2015 darf z. B. die durchschnittliche CO<sub>2</sub>-Emission der PKW-Flotte eines Herstellers 130 g/km per PKW nicht überschreiten. Der Schlüssel für die weiteren Reduzierungen liegt sowohl bei den Otto- als auch bei den Dieselmotoren in der Optimierung des Magerbetriebs. Damit verbundene höhere NO<sub>x</sub>-Motoremissionen und die zwangsläufig niedrigeren Abgastemperaturen müssen durch effizientere Katalysatoren bewältigt werden. Um die ab 2013 z.B. für LKW's geltenden Grenzwerte (Euro VI) einzuhalten, ist nach heutiger Kenntnis ein System erforderlich, das aus mindestens den folgenden vier Komponenten besteht: DOC, CSF, SCR und AMOX.

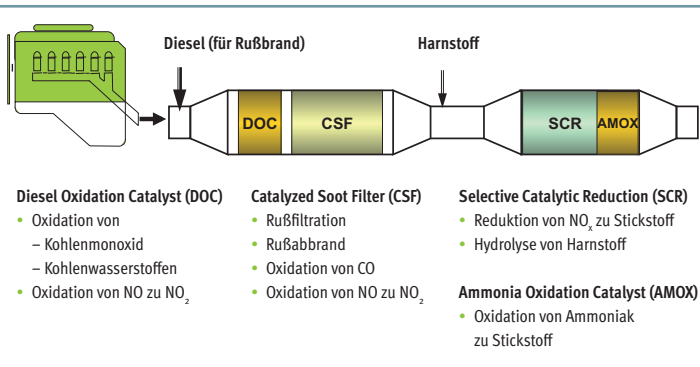


Abbildung 8: Reinigung von LKW-Abgasen (Euro VI)

Um solche komplexen Systeme ohne zu hohe Kosten für den Endverbraucher realisieren zu können, ist ein hoher Forschungsbedarf auf folgenden Themenfeldern erforderlich:

- Reduzierung des Edelmetallgehaltes der Katalysatoren durch ein besseres Verständnis des Sinterungsverhaltens.
- Verringerung der Anspringtemperatur der Oxidationskatalysatoren.
- Langzeitstabile NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysatoren, die zwecks besserer NO<sub>x</sub>-Speicherung schon bei tieferen Temperaturen wirken, aber zwecks besserer Schwefelentfernung auch bei höheren Temperaturen dauerhaft betrieben werden können.
- Erhöhung der Temperaturstabilität der Katalysatorträger
- Beschichtete Partikelfilter, die im Normalbetrieb so aktiv sind, dass sie das bisherige diskontinuierliche Abbrennen des Rußes überflüssig machen.
- Verstärkter Einsatz von Modellierungen, um durch Kenntnis der physikalisch-chemischen Zusammenhänge Entwicklungszeiten zu reduzieren.

» Die Einhaltung zukünftiger Abgasnormen bei verringertem Kraftstoffverbrauch erfordert die intensive Zusammenarbeit zwischen Katalysatorfirmen, Kraftfahrzeugherstellern und Kraftstoffproduzenten.

» Der Schlüssel für weitere Kraftstoffeinsparungen liegt sowohl beim Otto- als auch beim Dieselmotor in der Optimierung des Magerbetriebes. Die damit verbundenen höheren NO<sub>x</sub>-Motoremissionen und niedrigeren Abgastemperaturen erfordern zwingend leistungsfähigere Abgaskatalysatorsysteme.

## 4.4. Katalytische Verbrennung

Die katalytische Verbrennung ist eine heterogen katalysierte Gasphasenreaktion und gehört seit der Erfindung des Döbereiner'schen Feuerzeuges zu den „Klassikern“ der heterogenen Katalyse. Im Gegensatz zur homogenen Gasphasenreaktion beim Verbrennungsvorgang in Flammen befinden sich bei der heterogen katalysierten Verbrennung die reagierenden Stoffe (Gase) und der Katalysator (Feststoff) in verschiedenen Phasen. Die Oxidationsreaktionen laufen an der Oberfläche der meist Edelmetalle enthaltenden Katalysatoren ab. Katalytische Verbrennungsprozesse dienen nicht nur der rationellen und schadstoffarmen Energieumwandlung in Brennern, Gasturbinen, Reformern und Brennstoffzellen, sondern auch der Abgasnachbehandlung in stationären und mobilen Systemen.



Abbildung 9: Döbereiner Feuerzeug (Quelle: P. Amand Kraml, Sternwarte Kremsmünster)

Die katalytische Verbrennung bietet wichtige Vorteile gegenüber der Flammenverbrennung in Bezug auf schadstoffarme Umsetzung und hohe Wirkungsgrade. Im Einzelnen sind das thermodynamisch bedingt praktisch keine Bildung von Stickoxiden durch niedrige Reaktionstemperaturen, geringe Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoff-Emissionen, hoher Wirkungsgrad bei hohem Brennstoffumsatz von über 99,9 %, gute Stabilität der Umsetzung bei Schwankungen der Gaszufuhr, große Variationsbreite der Luftzahl, niedrige Betriebstemperaturen.



Oxidationsreaktionen werden am besten durch Metalle der Platingruppe katalysiert, die jedoch sehr teuer sind. Bei der Suche nach billigeren Katalysatormaterialien zeigte sich, dass auch mit Oxiden und Mischoxiden recht gute katalytische Aktivitäten erzielbar sind. Zur Erzielung großer Oberflächen mit geringer Materialmenge werden die Katalysatorpartikel fein verteilt auf Träger aufgebracht. Die Trägerstrukturen bestehen u.a. aus Aktivkohle, Kieselgur, Tonerde oder Aluminiumoxid mit großen inneren Oberflächen und hoher Porosität. Eine der großen Herausforderungen liegt hier darin, die hohen spezifischen Oberflächen bei den in der Energieumwandlung teilweise auftretenden hohen Temperaturen (Gasturbine) auch im Langzeitbetrieb stabil zu halten. Ansätze wie z. B. Bariumhexaaluminat ( $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ ) und andere Spinellstrukturen, die isomorph zum  $\gamma$ -Aluminiumoxid aufgebaut sind, Mullit, ( $3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3$ )-basierende Mischoxide oder gemischte Al-Zr-Ce-Oxide, welche z.B. durch Y- oder La-Dotierung zusätzlich stabilisiert werden, sind Themen aktueller Weiterentwicklungen.

In den letzten drei Jahrzehnten wurde mit besonderer Intensität an der Entwicklung katalytischer Verbrennungskonzepte gearbeitet. Dabei standen die Entwicklung neuer Katalysator- und Trägermaterialien sowie die anwendungsbezogene Gestaltung des Brennerdesigns im Vordergrund. Aktuelle Herausforderungen der Entwicklung katalytischer Brenner sind die Steigerung der Leistungsfähigkeit, die Verbesserung der Langzeitstabilität und die Reduktion der Kosten. Wichtige Produkte bei der Anwendung der heterogenen Katalyse für Verbrennungsprozesse sind Infrarot-Strahler sowie Brennkammern für stationäre Gasturbinen und Triebwerke. Nur wenige Konzepte haben jedoch das Ziel der Markteinführung erreicht. Dies sind in der Hauptsache robuste, einfache Systeme, die als katalytischer Strahlungsbrenner ausgeführt, auf eine vollständige Vormischung von Brenngas und Luft verzichten. Derzeitig konzentrieren sich vielfältige Forschungsaktivitäten auf die katalytische Verbrennung unter lokal luftarmen Bedingungen (Rich-Catalytic Leanburn combustion, RCL) zur Bereitstellung von Wasserstoff und Synthesegas ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) für Gasturbinen und für Auxiliary Power Units (APUs) in Fahrzeugen, wobei die Variation der chemischen Zusammensetzung der Brennstoffe, in stationäre Betriebszustände (Lastwechsel, Variation des Brennstoff-Luftverhältnisses) sowie Abgasrückführung besondere Ansprüche an die Katalysatoren stellen.

Bedeutende, bereits im Markt eingeführte Anwendungen der katalytischen Verbrennung sind die Reinigung industrieller Abgase mit niedrigem Schadstoffgehalt (siehe Kap. 4.2.) und die Nachbehandlung der Abgase von Ver-

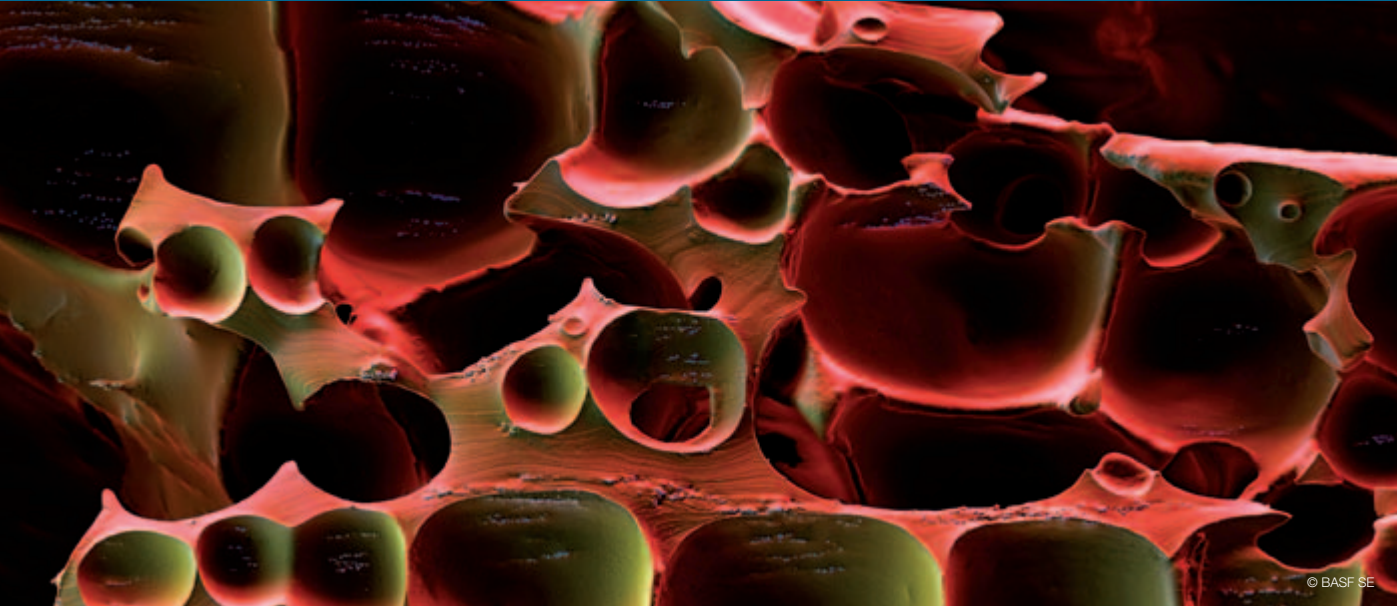
brennungsmotoren (siehe Kap. 4.3.). Die Betriebsbedingungen im Hinblick auf Brennstoff, Konzentration und Temperatur unterscheiden sich allerdings hier erheblich von denen reiner Energieumwandlungssysteme. Insbesondere die Verwendung bzw. Beimischung von Erdgas bzw. aus Biomasse gewonnener Kraftstoffe führt zu Abgaszusammensetzungen und -temperaturen, für die noch keine adäquaten Katalysatorsysteme bereit stehen.

Bedeutende Entwicklungsfelder von strategischer Bedeutung im Bereich der katalytischen Verbrennung sind:

- Entwicklung edelmetallfreier Katalysatoren bzw. von Katalysatoren, die durch geeignete Träger und Additive nur sehr geringe Edelmetallgehalte benötigen.
- Stabilisierung der Dispersion der aktiven Zentren bzw. Unterdrückung der Agglomeration und der Sinterprozesse.
- Entwicklung von Katalysatoren bzw. Trägermaterialien, die hohe spezifische Oberflächen bei Einsatztemperaturen  $>1100^\circ\text{C}$  über lange Zeiträume aufweisen.
- Entwicklung von robusten Katalysatoren zur Verbrennung von Methan bei niedrigen Temperaturen, u.a. für die Abgasnachbehandlung von mit Erdgas betriebenen Fahrzeugen.
- Katalysatoren für den Einsatz in Startbrennern für die Benzin- und Dieselreformierung, die sehr robust und unempfindlich gegen Katalysatorgifte und Verkokung sind.
- Entwicklung von kompakten Brennern sowie Mikrobrennern zur Energieumwandlung, u.a. in MEMSs (micro electromechanical systems).

- » Die katalytische Verbrennung ist eine effiziente Form der Energiegewinnung, bei der nur wenig Schadstoffe entstehen.
- » Die Umsetzung von Erdgas oder Biogas erfordert robuste und langzeitstabile Katalysatoren.

## 5. Material- und energieeffiziente Prozesse



### 5.1. Herstellung von Monomeren

Polymermaterialien werden in fast allen industriellen Sektoren als unentbehrliche, funktionale Werkstoffe und Aufbaumaterialien mit ständig erweitertem, neu definiertem Anwendungsspektrum eingesetzt. So dienen sie u.a. zur Herstellung von Konsumgütern wie Farben, Lacken, Wasch- und Reinigungsmitteln, Reifen, Textilien, Brillen und Kontaktlinsen, Automobil-Kunststoffen oder Dämm- und Schaumstoffen. Dies bedeutet, dass in vielen Industriesektoren der wirtschaftliche und technologische Fortschritt entscheidend vom technologischen Vorsprung im Bereich der Polymermaterialien abhängt. Dieser wiederum ist wesentlich bestimmt durch den Fortschritt katalytischer Verfahren und der Verfügbarkeit der nötigen Monomere.

Polymere sind in der Regel aus einfachen chemischen Monomeren aufgebaut, die aktuell noch überwiegend durch katalytische Prozesse aus fossilen Rohstoffen (Erdöl) gewonnen werden. In Zukunft werden auch nachwachsende Rohstoffe hier eine größere Bedeutung erlangen. Die wesentlichen Monomerbausteine sind Olefine (Ethen, Propen, Butene, Butadien, Oktene), die zu entsprechend spezialisierten Hochleistungswerkstoffen mittels katalytischer Methoden polymerisiert werden. Eine wichtige Rolle spielen dabei Co-Polymere. Durch die Polymerisation

eines Grundbaustein-Moleküls, z.B. eines Olefins mit einem oder mehreren Modifier-Molekülen kann die Anwendungsbreite des Polymers enorm ausgeweitet werden. Darüber hinaus kann durch die Entwicklung bestimmter Polymer/Co-Polymer-Komposite das resultierende, innovative Material auf ein bestimmtes Anforderungsprofil hin genau eingestellt werden.

Die Polymerindustrie steht heute vor grundsätzlichen Herausforderungen:

- Für die einfachen Monomere gilt es, nachhaltigere Wege zu erschließen, auf denen die bisherige Abhängigkeit vom Öl umgangen werden kann, und Steigerung der Energieeffizienz bei den etablierten Verfahren.
- Die Verfahrenstechnik steht vor der Aufgabe, aus Gründen des Umweltschutzes und der Wirtschaftlichkeit, katalytische Flüssigphasenprozesse durch lösungsmittelfreie Gasphasenprozesse zu ersetzen, welche die Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme erfordern.
- Entwicklung neuer Verfahren und Katalysatoren zur Herstellung von Monomerbausteinen auf neuer Rohstoffbasis (z.B. Methan → Synthesegas → Methanol → Olefine). Dabei ist die Verbesserung der Zeolith-

basierten MTO-Katalysatoren (Methanol to Olefins) vorrangig. Neben Methanol als C<sub>1</sub>-Quelle ist es sinnvoll, effizientere Synthesewege zu höheren Alkoholen (Propanol, Butanol) zu entwickeln, um diese Produkte dann über katalytische Dehydratisierung zu Olefinen umzusetzen. Hauptziele der Katalysatorentwicklung sind: Verbesserung der mechanischen Stabilität pulverförmiger wie auch geformter Katalysatortypen, Optimierung der Resistenz gegen Katalysatorgifte sowie die bessere Steuerung der Produktverteilung und damit effizientere und damit nachhaltigere Rohstoffverwertung.

- Verfahren und biokatalytische Systeme zur Verzuckerung von Lignocellulose zu Bio-Ethanol als Rohstoff für Ethen.
- Single-Step Verfahren zur Umwandlung von Ethen, vorzugsweise regenerativem Ethen zu Propen, beispielsweise via katalytischer „one-pot“-Kombination von Ethen-Dimerisierung/Isomerisierung/Metathese zum C<sub>3</sub>-Monomer.
- Neue Verfahren und Katalysatoren für die heterogenkatalysierte Festbetsynthese von Dimethylcarbonat für die Polyurethanindustrie ausgehend von Erdgas als kostengünstige und umweltschonende Rohstoffvariante.
- Neue Verfahren und Katalysatoren für einen weniger energieintensiven Einbau von Stickstoff in Erdgas-basierte Kohlenwasserstoffe (Acrylnitril, Caprolactam, Amine, Imine, Anilin).
- Verbesserte Verfahren für Dialkyl- und Diarylcarbonate ausgehend von Kohlendioxid.

- » Der Wandel der Rohstoffverfügbarkeit erzwingt die Entwicklung neuer Verfahren zur Synthese von klassischen und innovativen Monomeren auf Basis Erdgas, Kohle oder nachwachsenden Rohstoffen.
- » Energieeffizientere Verfahren zur Monomerherstellung und Polymerisation werden zentrales Thema katalytischer und verfahrenstechnischer Forschung bzw. Entwicklung sein.
- » Entwicklung effizienter Katalysatoren und Verfahren zur Herstellung höherer Alkohole, die neben Methanol als C<sub>1</sub>-Basisbaustein als Monomervorstufen steigende Bedeutung erlangen.

## 5.2. Maßgeschneiderte polymere Werkstoffe und Funktionsmaterialien

Auf Grund der enormen Vielfalt der Materialeigenschaften und ihrer Vorteile sind Polymere mengenmäßig die mit Abstand größten organischen Endprodukte der chemischen Industrie. Im Hinblick auf eine ressourcenschonende Produktion und den längerfristigen Rohstoffwandel spielen Polymere daher eine zentrale Rolle. Der gezielte Aufbau neuer Polymerstrukturen erfordert die Anwendung katalytischer Prozesse.

Schon heute lassen sich mit Hilfe von Ziegler-, Metallocen- und anderen „single-site“-Katalysatoren Polyolefine herstellen, die eine gewünschte Mikrostruktur aufweisen. Neben der molekularen Struktur der aktiven Zentren ist auch eine geeignete Trägerung bedeutsam für industrielle Polymerisationsverfahren und die Steuerung der Morphologie des Produktes. Die Entwicklung verbesserter Katalysatoren, die auch temperaturstabiler, alterungsbeständiger und preiswerter sind, ist hier eine Herausforderung für die Zukunft.

Eine weitere bedeutende Herausforderung ist die Entwicklung von technisch nutzbaren Polymerisationskatalysatoren, welche die Umsetzung polarer Substrate und Reaktionen in polaren Medien erlauben. Neue Wege zu Polymeren, welche die molekulare Struktur nachwachsender Rohstoffe nutzen, benötigen eine Toleranz gegenüber den in Fetten, Ölen und Kohlenhydraten vorhandenen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Damit kann auch ein Zugang zu Werkstoffen und Funktionsmaterialien mit neuartigen, bislang nicht technisch zugänglichen Mikrostrukturen eröffnet werden. Auch für die Nutzung von Kohlendioxid als ökologisch und ökonomisch vorteilhaftem Baustein für Polymere sind geeignete Katalysatoren der Schlüssel.

Obwohl katalytische Verfahren eine Maßschneiderung vieler Polymere und damit vielfältige Verbesserung der Materialeigenschaften erlauben, sind Copolymerisationen von unpolaren Olefinen mit polaren vinyllischen Monomeren, wie Acrylaten, Vinylestern, Acrylnitril, oder Amidinen eine Domäne traditioneller radikalischer Verfahren. Wenn auch in diesem Bereich in jüngster Zeit ermutigende Fortschritte erzielt wurden, ist die Entwicklung industriell einsetzbarer Katalysatoren eine bedeutende, längerfristige Herausforderung. Wässrige Emulsionspolymerisationen werden im großen Maßstab zur Erzeugung umweltfreundlicher wasser-basierender Anstriche und Beschichtungen angewendet. Gegenüber diesen traditionellen radikali-

schen Verfahren erlauben katalytische Emulsionspolymerisationen eine Maßschneiderung von Mikrostrukturen und den Zug zu neuen Emulsionspolymerisaten. Zur industriellen Realisierung von beispielsweise lichtstabilen und hydrolysestabileren Anstrichen sind verbesserte, wasserstabile Katalysatoren wiederum der Schlüssel. Auch für die direkte Erzeugung makroskopischer Bauteile mit kontrollierter Porenstruktur, welche als Trägermaterialien beispielsweise für die Analytik dienen können, sind gegenüber polaren Gruppen unempfindliche Katalysatoren wünschenswert.

Bisher ist es nicht möglich, Copolymerisate aus zwei und mehr Bausteinen mit einer strikt definierten Abfolge miteinander zu verknüpfen. Die Natur zeigt uns, welche außerordentlichen Möglichkeiten sich dadurch z.B. bei den Polypeptiden aus nur 20 Aminosäuren erschließen. Da in der Technik über 100 Monomere zur Verfügung stehen, könnten bei entsprechender Fähigkeit zur gezielten Verknüpfung dieser Bausteine Polymere mit noch nicht absehbaren Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten entstehen. Zweifellos sind solche nur langfristig zu realisierenden Copolymerisationen nur mit Hilfe von neuartigen Katalysatoren möglich.

Neue Werkstoffe mit einer verbesserten Kombination von mechanischen Eigenschaften, insbesondere Modul und Schlagzähigkeit, sowie auch neuartigen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit, können dadurch hergestellt werden, dass Nanofasern und -partikel in die Polymermatrix eingearbeitet werden. Eine mögliche Technik besteht darin, solche Nanopartikel mit funktionellen Gruppen zu versehen und katalytisch zu polymerisieren oder lösliche Katalysatoren auf die Oberfläche der Teilchen aufzuziehen und damit Olefine und Vinylmonomere zu polymerisieren. Dadurch werden Nanocomposite erzeugt, in welchen die Nanopartikel in der Matrix in nicht aggregierter Form dispergiert sind. Einen derartig hohen Dispersitätsgrad durch

- » Der gezielte Aufbau neuer Polymerstrukturen erfordert die Anwendung katalytischer Prozesse.
- » Die Entwicklung innovativer Katalysatoren, die temperaturstabiler, alterungsbeständiger und preiswerter erlauben die Herstellung von Materialien mit definierter Mikrostruktur und Morphologie.
- » Die Nutzung nachwachsender Rohstoffe als Basis für neuartige polymere Werkstoffe und Funktionsmaterialien erfordert die Entwicklung von Katalysatoren mit Toleranz gegenüber polaren Medien.

nachträgliche Einbringung von Nanopartikeln zu erreichen ist, selbst bei hohem Energieeintrag, oft nicht möglich.

Wichtige Entwicklungslinien auf dem Gebiet maßgeschneiderter polymerer Werkstoffe und Funktionsmaterialien sind:

- Katalysatoren für die Erzeugung neuartiger polymerer Werkstoffe und Funktionsmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen.
- Gegenüber polaren Gruppen und Reaktionsmedien tolerante Katalysatoren für Co- und Homopolymerisationen polarer Monomere.
- Verbesserung von Katalysatoren, die die Herstellung von Materialien mit definierter Mikrostruktur und Morphologie erlauben.
- Katalysatoren für den Sequenz-getreuen Aufbau von Polymerketten.
- Katalytische Einarbeitung von Nanopartikeln in die Polymermatrix zur Herstellung von Compositen.
- Entwicklung biologisch abbaubarer Polymermaterialien.

### 5.3. Umsetzung von Synthesegas zu Chemikalien („GTC- gas to chemicals“)

Synthesegas wird eine zunehmend wichtige Plattform sowohl für die Herstellung von Kraftstoffen wie Benzin, Diesel oder Kerosin als auch für die chemische Industrie, da über diese Zwischenstufe grundsätzlich jeder kohlenstoffhaltige Rohstoff für Synthesen erschlossen werden kann. Kohle als die wasserstoffärmste Kohlenstoffquelle – und damit klimatisch der problematischste Rohstoff – ist langfristig verfügbar. Erdöl wird zukünftig durch Erdgas als vergleichsweise wasserstoffreicher Rohstoff ersetzt werden. Die Umsetzung von Biomasse zu Synthesegas ist eine mittel- bis langfristige Alternative.

Abhängig von der Rohstoffbasis ist der Wasserstoffbedarf zur Erlangung des optimierten CO/H<sub>2</sub>-Verhältnisses. Dieses wird i.d.R. durch Water-Gas-Shift (WGS)-Technologien einzustellen sein. Wichtigste Entwicklungsziele sind hier zum einen die Entwicklung hochselektiver Katalysatoren mit möglichst minimierter Methanolselektivität, Resistenz gegenüber Katalysatorgiften und die Reduzierung der nötigen Reaktionstemperatur, also Super-Low-Tempe-

ature-Shift Katalysatoren, welche u.a. auch im Reformerteil von Brennstoffzellen Verwendung finden werden. Unabhängig von der Rohstoffbasis sind die entscheidenden Entwicklungsziele bei der Synthesegaserzeugung die Optimierung der Reformiertechniken. Höchste thermische und mechanische Belastung der Katalysatoren fordern die Verbesserung der mechanischen Stabilität und Lebensdauer der Katalysatorträger sowie neue Konzepte zur Optimierung und vor allem zum dauerhaften Erhalt der Dispersion der Aktivkomponenten, i.d.R. promotiertes Nickel auf Oxiden des Aluminiums, Magnesiums oder Kombinationen dieser Trägermaterialien.

Die direkte Vergasung von Abfall-Biomasse zu Synthesegas ist technisch und wirtschaftlich noch nicht ausgereift und muss verbessert werden. Durch partielle Pyrolyse kann Biomasse zu einem erdölähnlichen, flüssig förderbaren Kohlenwasserstoffgemisch abgebaut werden, welches sich direkt in Raffinerien in den Rohstoff-Verbund einbringen lässt.

Etablierte Wertschöpfungsketten, die auf Synthesegas aufbauen, verlaufen über Methanol zu Formaldehyd, Essigsäure und MTBE. Methanol ist daher einer der wichtigsten Chemierohstoffe mit einer weltweiten Produktionskapazität von ca. 42 Mio. t in 2005 und einem weltweiten Verbrauch von 41 Mio. t in 2008. Für 2012 wird ein Methanol-Verbrauch von 50 Mio. t prognostiziert. Industriell relevante Katalysatoren für die Methanolsynthese aus CO und H<sub>2</sub> sind häufig Cu/ZnO + Metalloxid (Metall

= Al, Cr, Ti, Zr, sowie weitere Promotoren). Eine bedeutende Herausforderung in der Weiterentwicklung von Katalysatoren für die Methanolsynthese ist die Vermeidung der Desaktivierung des Systems durch Sintern und Schwefelvergiftung.

Ebenfalls etabliert ist der Einsatz von Synthesegas in der Oxosynthese, der Umsetzung von Olefinen mit CO/H<sub>2</sub> zu Aldehyden und anschließende Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen. Eine ständige Herausforderung bei der Oxosynthese ist die verbesserte Rückgewinnung der edelmetallhaltigen Homogenkatalysatoren aus dem Produktgemisch sowie die Steuerung der Selektivität zwischen linearen und verzweigten Produkten.

Neue Entwicklungen in der synthesegasbasierten Chemie betreffen einerseits den Ausbau der Methanol-Wertschöpfungskette, andererseits die Entwicklung von neuen Direktsynthesen.

Methanol-basierte on-purpose Olefin-Verfahren (MTO, MTP) zur Herstellung von kurzkettigen Olefinen befinden sich derzeit in der industriellen Realisierungsphase. Ethen bzw. Propen sind mit einer Jahresproduktion von ca. 110 x 10<sup>6</sup> t a<sup>-1</sup> und 65 x 10<sup>6</sup> t a<sup>-1</sup> wichtige Bausteine in der petrochemischen Industrie. Für die Umwandlung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen sind als technisch schwierige Herausforderungen die Desaktivierung der Katalysatorsysteme durch die Formierung von Koks in den Poren und die Katalysatorstabilität zu nennen. Je

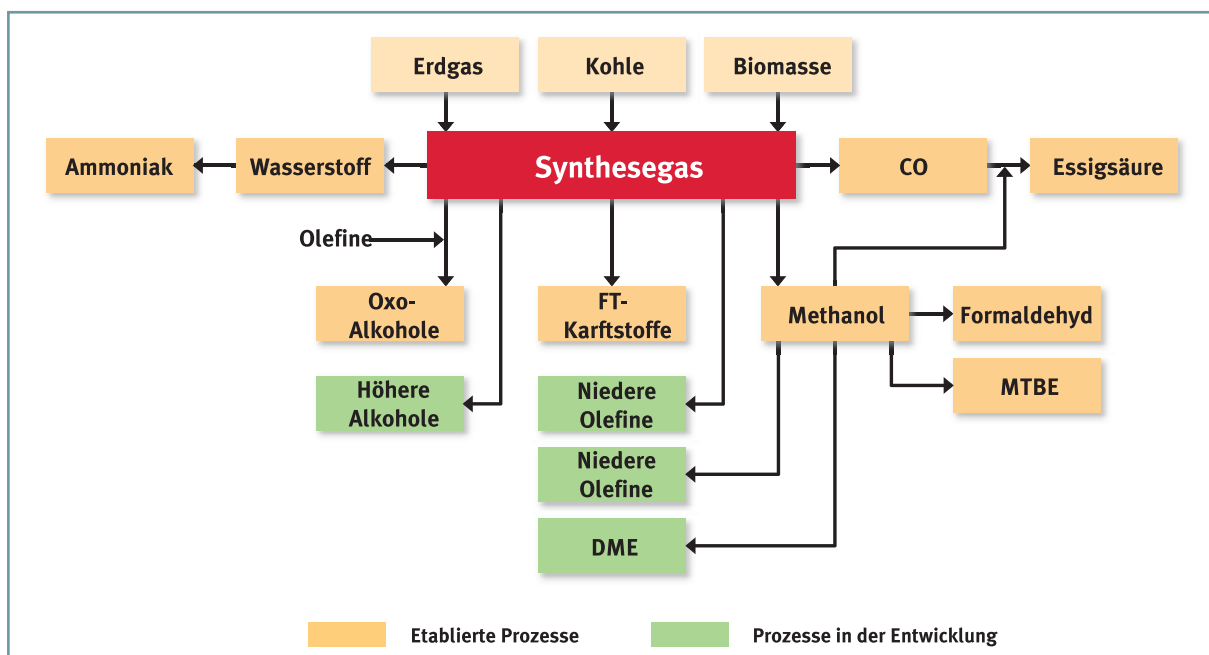


Abbildung 10: Synthesegas-Stammbaum

nach Prozess und Katalysatortyp geht bis zu über einem Drittel der Aktivität bereits in den ersten 1000 h Betrieb verloren. Neben der Aufklärung des Desaktivierungsmechanismus ist dessen Vermeidung einer der Schwerpunkte zukünftiger Forschung. Lösungsansätze zur Verminderung der thermischen Desaktivierung sind u.a. das Hinzufügen von „Spacer“-Materialien (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) um einen mechanischen Abstandseffekt zu erzielen. Darüber hinaus sind Herausforderungen wie die Verbesserung der CO-Aktivierung zu bewältigen.

Neue Märkte für Methanol ergeben sich auch im Kraftstoffmarkt, entweder im direktem Einsatz in alternativen Benzin-Kraftstoffen oder als Dimethylether als synthetischem Dieseleratz.

Neben Methanol ist die Herstellung von höheren Alkoholen (HAS) aus Synthesegas, wie z.B. Ethanol oder Isobutanol, von großem Interesse. Hier besteht die Möglichkeit über die Verbesserung von Selektivitäten und Aktivitäten große Fortschritte in der Ethanol- und Isobutanolgewinnung zu erzielen.

Neben der wichtigen Kraftstoffgewinnung nach dem klassischen Fischer-Tropsch-Verfahren tritt auch die direkte Olefinsynthese aus Synthesegas immer mehr in den industriellen Vordergrund. Attraktiv ist hier die Tatsache, dass auf diesem Wege alpha-Olefine zugänglich werden, die zur Zeit nur als Nebenprodukt bei der Kraftstoffsynthese anfallen und dort aufwändig aus dem Produktgemisch abgetrennt werden müssen.

In den beiden letztgenannten Feldern besteht großer Bedarf an neuen Katalysatorsystemen, um höhere Ausbeuten der gewünschten Produkte zu erzielen.

- » **Synthesegas aus unterschiedlichen Rohstoffquellen (Erdgas, Kohle, nachwachsende Rohstoffe) mit optimiertem CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis mittels verbesserter Wassergas-Shift-Katalysatoren wird eine der fundamentalen Rohstoffquellen der Zukunft sein.**
- » **Die sich an die Synthesegas-Herstellung anschließende Folgechemie mit neuen Verfahren über Methanol oder direkt zu höheren Alkoholen oder Olefinen definieren die Entwicklungsschwerpunkte.**
- » **Kontinuierliche Optimierung bereits etablierter Verfahren auf Basis Synthesegas (Oxo-Synthese, Essigsäure, Fischer-Tropsch).**

Folgende Forschungsschwerpunkte lassen sich somit ableiten:

- Optimierung der Katalysatoraktivitäten, -selektivitäten und Standzeiten in den oben genannten GTC-Prozessen, dabei gezieltere Prozesssteuerung, um breite Produktverteilungen zu vermeiden.
- Entwicklung hochselektiver direkter Synthesegasumsetzungen zu Wertprodukten wie Kohlenwasserstoffen und Oxygenaten.
- Weiterentwicklung von Methanolsynthesekatalysatoren, deren Leistungskriterien speziell auf die Synthesegas-Herkunft (Kohle, Gas, Biomasse) eingestellt sind.
- Bessere Kontrolle der Wassergas-Shift-Aktivität zur Vermeidung von CO<sub>2</sub>-Entwicklung und daraus resultierender Methanisierung.

#### 5.4. Feinchemikalien

Feinchemikalien zählen zu den wichtigsten Zwischenprodukten der chemischen Industrie und der Life Science-Industrien. Durch entsprechende Modifizierungen wird aus den Grundprodukten der chemischen Industrie, die in Mengen >100.000 t/a produziert werden, eine Vielzahl von Fein- bzw. Spezialchemikalien hergestellt. Feinchemikalien finden aufgrund ihrer Funktionalität Anwendung als Polymeradditive und -stabilisatoren, sie werden als Farbstoffe, Vitamine, Aromastoffe sowie in vielen weiteren Anwendungen genutzt. Darüber hinaus sind sie wichtige Vorprodukte für fast alle bekannten Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika. Derzeit werden weltweit mehr als 10 Mio. Tonnen an Feinchemikalien pro Jahr produziert. Auf die Bereiche Nahrungsergänzungsmittel/Futtermittel-zusatzstoffe und enantiomerenreine Wirkstoff-Vorprodukte, wo wesentliche Produkte zu den Feinchemikalien zählen, wird in den Kapiteln 3.1. und 3.2. detaillierter eingegangen.

Während effiziente katalytische Prozesse im Bereich der Erdölverarbeitung sowie der sogenannten Basis-Chemikalien in großem Maßstab technisch durchgeführt werden (Crack-Prozesse, Oxo-Reaktionen, Oxidationen, Hydrierungen), sind direkte effiziente katalytische Verfahren zu einer nachhaltigen Produktion von Feinchemikalien bis dato nur unzureichend in Produktionsprozessen umgesetzt. Unter anderem spielt dabei eine Rolle, dass Spezialchemikalien häufig nur für eine begrenzte Zeit

und in vergleichsweise kleinen Mengen am Markt abgesetzt werden können. „Time to market“ besitzt in diesem Segment daher ein ungleich größeres Gewicht als die Ausarbeitung eines bis ins Letzte ausbeuteoptimierten Herstellverfahrens. In der Regel werden auch heute noch in vielen Feinchemikaliensynthesen seit über 100 Jahren etablierte klassische organische Reaktionen wie Nitrierungen, Friedel-Crafts-Reaktionen und Halogenierungen unter Anfall stöchiometrischer – häufig überstöchiometrischer – Mengen an Salzabfällen durchgeführt. Weiterhin ist die organische Feinchemikaliensynthese teilweise durch umständliche Schutzgruppentechniken (z.B. Halogenierungen, Dehalogenierungen), die zur regioselektiven Einführung einer Funktionalität notwendig sind, gekennzeichnet. Daher führen die etablierten Produktionsprozesse oft zu mehreren Tonnen Abfall pro Tonne Zielprodukt. Bei Wirkstoffprodukten fällt mitunter mehr als das 100fache an Abfall im Vergleich zum Wirkstoff an. Insofern besteht ein starker Entwicklungsbedarf an innovativen und rasch universell einsetzbaren katalytischen Methoden für neue umweltfreundliche Herstellprozesse. Kommen katalytische Verfahren bereits zum Einsatz, werden oft homogene Katalysatoren und zunehmend biokatalytische Verfahren gewählt. Der Einsatz heterogener Katalysatoren konzentriert sich gegenwärtig auf selektive Hydrierungen, reduktive Aminierungen/Alkylierungen sowie die Säure-Base-Katalyse.

Folgende Forschungsschwerpunkte sind besonders herauszuheben:

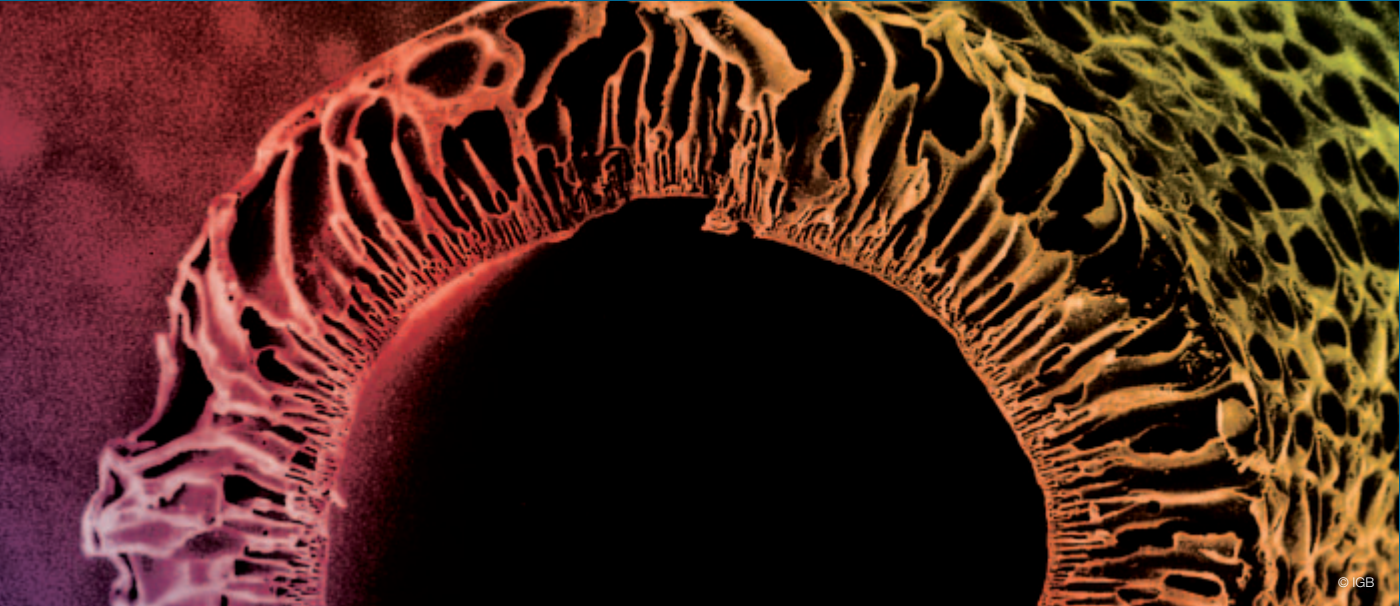
- Entwicklung von Katalysatoren – homo- und heterogenen Übergangsmetallkatalysatoren, Biokatalysatoren, Organokatalysatoren zur Realisierung von Transformationen, die ohne Katalysator nicht gelingen.
- Ausarbeitung von Synthese-Verfahren, in denen biokatalytische mit konventionell durchgeführten Katalytestufen vorteilhaft kombiniert werden.
- Verstärkte Anwendung von Techniken, wie z. B. Hochdurchsatz-Screening (siehe Kap. 7.2.), die eine schnellere Produktions- und Markteinführung (time-to-market) ermöglichen.
- Einführung neuer Reaktortechnologien, wie z.B. Mikrostrukturreaktoren (siehe Kap. 6.2.), welche eine höhere Effizienz und die Möglichkeit zur Kostenreduktion bieten können.
- Reduzierung der Synthesestufen durch Einsatz multifunktionaler Katalysatoren.
- Verwendung nachwachsender Rohstoffe.
- Neue Lösungsansätze bei der direkten regio- und zum Teil diastereo- oder enantioselektiven Einführung bestimmter Funktionalitäten in Aromaten (Hydroxy-, Amino-, Carbonyl-, und Carboxylgruppen).
- Vermeidung oder zumindest Verringerung von Nebenprodukten bei vielfach angewendeten konventionellen Reaktionen (z.B. Friedel-Crafts-Reaktionen).

- **Direkte effiziente katalytische Verfahren zu einer nachhaltigen Produktion von Feinchemikalien sind bisher nur unzureichend in Produktionsprozessen umgesetzt.**
- **Es besteht ein starker Entwicklungsbedarf an innovativen und rasch universell einsetzbaren katalytischen Methoden für neue umweltfreundliche Herstellprozesse von Feinchemikalien.**

Reaktion	Reagenz der stöchiometrischen Methode	Nebenprodukt	Reagenz der katalytischen Methode	Nebenprodukt
Hydrierung	z.B. $\text{LiAlH}_4$	$\text{LiAlO}_2$	$\text{H}_2$	keines
Oxidation	z.B. $\text{CrO}_3$	$\text{Cr}^{3+}$ Salze	Luft	keines
Alkylierung	z.B. $\text{AlCl}_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{HCl}$	Zeolithoberfläche	keines

Abbildung 11: Vergleich von stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen

## 6. Neue Reaktorkonzepte



### 6.1. Multifunktionelle Reaktoren/ Hybridverfahren

Unter einem multifunktionellen Reaktor versteht man zum Beispiel die Kombination von Reaktionsstufe und selektiver Stofftrennung in einem Apparat. Andere Konzepte haben die Kopplung einer katalytischen Reaktion mit selektiven Anregungen durch Plasma, Licht oder Mikrowellen zum Inhalt.

#### Membranreaktoren und katalytische Membranen

Die Entwicklung von neuen Membranmaterialien hat diesem Gebiet in den vergangenen Jahren eine hohe Dynamik verliehen. Beispiele mit großem technologischem und wirtschaftlichem Potential sind:

#### Synthesegaserzeugung mit integrierter Luftzerlegung im Festoxidmembranreaktor

Bei einer konventionellen Synthesegasanlage entfallen 20-25 % des Kapitalbedarfs für das Gesamtverfahren auf die kryogene Luftzerlegung. Sauerstoff-selektive, gemischt leitende keramische Membranen würden diesen Anlagenteil überflüssig und damit beispielsweise die Umwandlung von Erdgas in flüssige Treibstoffe via Synthesegas deutlich kostengünstiger machen. Herausforderungen liegen vor allem auf der Seite der Membranentwicklung und im Bereich des Reaktordesigns. Katalyse

ist in zweierlei Hinsicht bedeutsam: Zum einen wird die Geschwindigkeit des Ein- und Ausbaus von Sauerstoff in die keramische Membran durch oberflächenkatalytische Prozesse beeinflusst, zum anderen bestimmt die Aktivität des Partialoxidationskatalysators den Sauerstoffpartialdruck auf der Reaktionsseite, und dadurch die Stabilität des Membranmaterials

#### Integrierte Wasserstoffabtrennung (Reinigung) im Membranreformer

Vor allem für Niedertemperatur-Brennstoffzellen muss hochreiner (CO-freier) Wasserstoff erzeugt werden. Konventionell erfolgt die CO-Entfernung aus dem Reformat über mehrere katalytische Verfahrensstufen. Eine H<sub>2</sub>-selektive Metallmembran würde diesen Prozess deutlich vereinfachen und die Konstruktion kompakterer Apparate erlauben. Es gibt erste Membran-Prototypen, die jedoch bezüglich Trennverhalten, Langzeitstabilität und Kosten der Membranen noch deutlich verbessert werden müssen. Auch die Integration von Katalysator und Membran zu einer kompakten Einheit ist noch nicht befriedigend gelöst.

#### Durchführung von Mehrphasenreaktionen im katalytischen Membrankontaktor

Stofftransporthemmungen zwischen reagierenden Phasen und innerhalb poröser Katalysatoren können bei



Mehrphasenreaktionen die Aktivität und die Selektivität limitieren. Katalytische Porenmembranen sind ein Ansatz, um Stofftransporthemmungen weitgehend auszuschalten. Die katalytische Membran wird entweder von der Reaktionsmischung durchströmt oder sie dient dazu, bei kurzen Transportwegen von der Phasengrenze zur aktiven Oberfläche, eine definierte Kontaktzone zwischen zwei fluiden Phasen zu erreichen. Hierbei sind die Porenstruktur der Membran und die Anordnung des Katalysators innerhalb der Kontaktzone entscheidend.

### Reaktivdestillation und adsorptive Reaktoren

Die simultane Durchführung von Reaktion und Stofftrennung ist besonders vorteilhaft bei gleichgewichtskontrollierten Reaktionen. Durch die simultane Abtrennung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsraum gelingt eine fast vollständige Umsetzung. Verglichen mit konventionellen Verfahren können die Investitions- und Betriebskosten durch die reaktive Rektifikation gesenkt, der Reaktionsumsatz, die Selektivität und der Stoffübergang dagegen verbessert werden. Eine ganze Reihe Reaktivrektifikations-Verfahren werden bereits kommerziell betrieben, z.B. für die Synthese von MTBE oder niedriger Ester. Es kommt bei diesen Verfahren darauf an, dass einerseits die für die Stofftrennung erforderlichen Phasen vorliegen und gleichzeitig bei diesen Bedingungen die gewünschte Reaktion ausreichend schnell abläuft. Letztere Bedingung erfordert oft die Entwicklung geeigneter Katalysatoren.

Statt Destillation können auch die Adsorptionsprozesse zur Stofftrennung ausgenutzt werden; in Verbindung mit der heterogenen Katalyse führt das zum adsorptiven

Reaktor. Dabei kann entweder simultan zur Reaktion ein Produkt adsorptiv entfernt werden oder ein Edukt als Adsorbat vorgelegt. Im ersten Fall steht die Steigerung reaktionstechnischer Kennzahlen, wie Umsatz und Selektivität, im Vordergrund, während im zweiten Fall neben der Selektivitätslenkung die Nutzung von Edukten trotz ihrer starken Verdünnung im Zulaufstrom die Motivation liefert. Die Auswahl des geeigneten Adsorptionsmittels hinsichtlich der Selektivität ist eines der wichtigsten Auslegungskriterien für adsorptive Reaktoren darstellt.

### Kopplung von Reaktor und Wärmetauscher (Wandreaktor)

Durch Kopplung von exothermen und endothermen Reaktionen in einem Wärmetauscher-Reaktor lässt sich eine autotherme Reaktionsführung realisieren, wodurch Energieverluste reduziert werden. Hierbei werden z.B. die Rohre eines Rohrbündelwärmetauschers katalytisch beschichtet und alternierend mit den Reaktanden beschickt. Die konsequente Weiterentwicklung dieses Reaktorkonzepts führt zu Mikrostrukturreaktoren (siehe Kap. 6.2.)

### Katalysereaktoren mit selektiver Anregung

Prinzipiell ist es möglich, den Ablauf katalytischer Reaktionen durch selektive Anregung in Form von Plasmen, Laserstrahlung, Licht oder Mikrowellen in entsprechend konstruierten Reaktoren positiv zu beeinflussen. Einen gewissen technischen Reifegrad haben die plasmaunterstützte katalytische Abluftreinigung und die photokatalytische Reinigung fluider Phasen erreicht – in beiden Fällen werden jedoch unselektive Total-Abbaureaktionen der zu beseitigenden Schadstoffe beschleunigt.

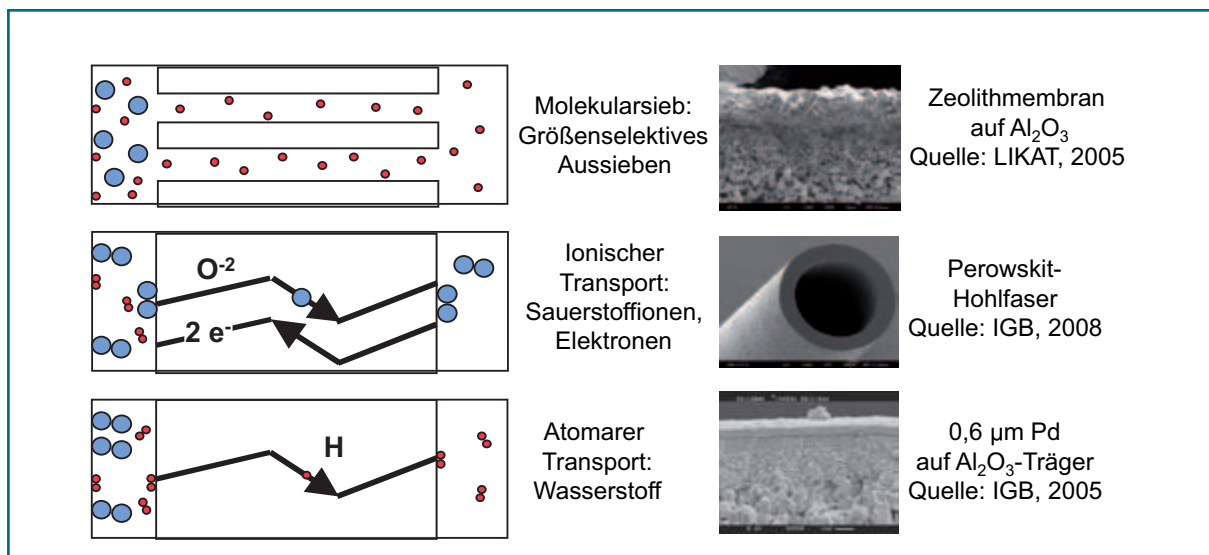


Abbildung 12: Neue anorganische Membranen sind temperatur- und chemikalienbeständig, sie ermöglichen ihren Einsatz in katalytischen Membranreaktoren bei Temperaturen über 400 °C

Aus oben beschriebenen Punkten lassen sich folgende Entwicklungsziele ableiten:

- Entwicklung selektiver Membranen mit einer hohen Permeabilität, die auch bei hohen Temperaturen, z.B. im Membranreformer eingesetzt werden können.
- Neue, kostengünstige Präparationstechniken für multifunktionale katalytisch aktive Membranen.
- Entwicklung selektiverer Katalysatoren, die es erlauben, die Vorteile der im Reaktor integrierten Membrantrennung auszuschöpfen.
- Entwicklung langzeitstabiler und mit der Membran fest verbundener katalytischer Systeme.

» Die Verbindung von Stoffumwandlung und Trennung in einem Apparat führt zu effizienteren Verfahren.

» Angepasste Katalysatoren sind unverzichtbar für den effektiven Betrieb von Membranreaktoren.

## 6.2. Mikrostrukturreaktoren

Der Begriff „Mikrostrukturreaktoren“ ist dem Begriff „Mikroreaktoren“ vorzuziehen, da er verdeutlicht, dass diese Reaktoren an sich nicht notwendigerweise klein sein müssen, sondern lediglich die Abmessung der Strömungskanäle in diesen Reaktoren. Die Abmessungen der Kanäle mit unterschiedlichen Querschnittsformen (rund, eckig, schlitzförmig) liegen typischerweise zwischen ca. 100  $\mu\text{m}$  und einigen Millimetern.

Die Durchführung von chemischen Prozessen in diesen kleinen Strukturen bietet folgende Vorteile:

- Wärme- und Stofftransport werden in Richtung der kleinsten Abmessungen intensiviert, d.h. laterale Temperatur- und Konzentrationsgradienten abgebaut. So können beispielsweise Coldspots bei stark endothermen und Hotspots bei stark exothermen Reaktionen verhindert werden.
- Stark exotherme Reaktionen neigen in konventionellen Reaktoren zum Durchgehen und können daher oftmals nur dosierkontrolliert betrieben werden. Im letzteren Falle wird von der optimalen Stöchiometrie abgewichen, was sich bei Mischungssensitiven Reaktionen negativ auf die Selektivität auswirken kann.
- Bei niedrigerem Energieeinsatz lassen sich gegenüber konventionellen Reaktoren deutlich größere spezifische Phasengrenzflächen (gas/fl. oder fl./fest) realisieren und so der Stoffübergang bei katalysierten Mehrphasenreaktionen beschleunigen.

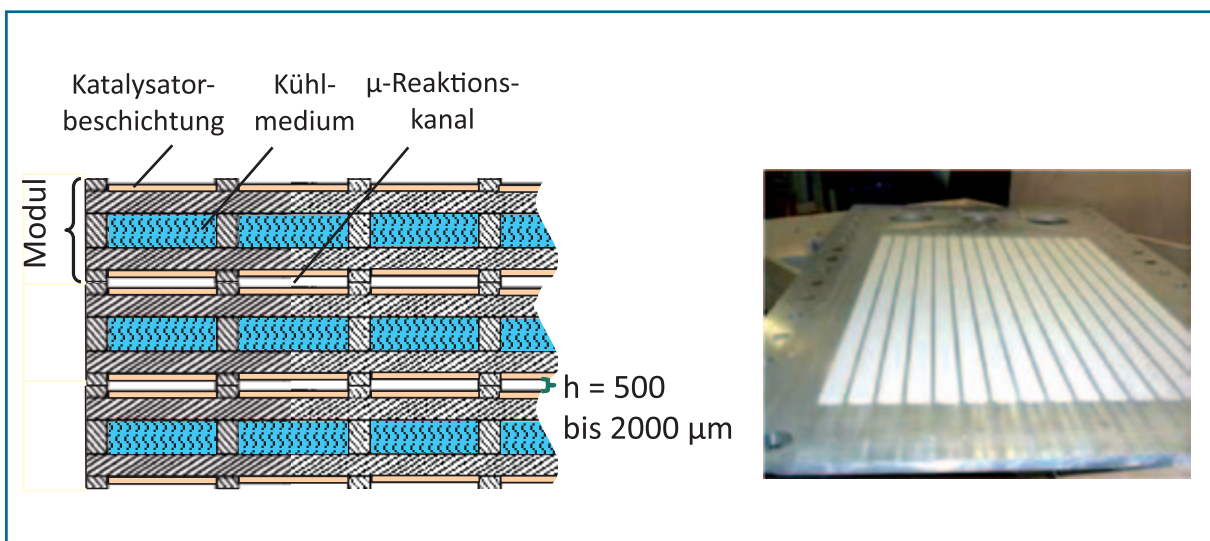


Abbildung 13: Mikrostrukturreaktor mit Katalysatorbeschichtung nach DEMIS®-Konzept (links: Prinzipskizze, rechts: Foto eines beschichteten Moduls), Quelle: Uhde GmbH / Evonik Degussa

- Kettenexplosionen können durch die hohen spezifischen Wandflächen gequench, d.h. Explosionen unterdrückt werden.

Die Potentiale der Mikroreaktionstechnik lassen sich auch in der Katalyse nutzen. Dafür ist eine Anpassung der Katalysatoren an das System erforderlich. Die Potentiale liegen vor allem bei stark endothermen oder stark exothermen und Mischungssensitiven und/oder sicherheitstechnisch problematischen Reaktionen sowie bei Mehrphasenreaktionen. Am weitesten fortgeschritten sind die Untersuchungen heterogen katalysierter Gasphasenreaktionen. Der Katalysator wird dabei als Wandkatalysator oder in Form eines Mikrofestbettes eingesetzt.

Das Erreichen hoher Tonnagen bei Bulkchemikalien (> 100.000 Jato) stellt eine große Herausforderung dar. Bei den katalysierten Reaktionen in flüssiger Phase sind die notwendigen Tonnagen, die oft unter 10.000 Jato liegen, leichter zu realisieren. Die momentan bekannte maximale Produktionskapazität mit Mikroreaktionstechnik liegt bei einigen tausend Tonnen im Jahr. Konkret lassen sich folgende Entwicklungsziele ableiten

- Für heterogen katalysierte Gasphasenprozesse sind unverändert selektive aber deutlich aktivere Katalysatoren als die in konventionellen Reaktoren eingesetzten erforderlich, um das Potential der Mikroreaktionstechnik auszuschöpfen.
- Für katalysierte Flüssigphasenreaktionen (heterogene, molekulare und Biokatalyse) sind experimentelle und theoretische Untersuchungen notwendig, um die Potentiale technisch bewerten zu können.
- Methoden und Korrelationen für die reaktionstechnische und sicherheitstechnische Auslegung katalysierter Prozesse in Mikrostrukturreaktoren.

» In Mikrostrukturreaktoren kann Katalyse am kinetischen Limit betrieben werden, d.h. der Reaktor (Stoff- und Wärmetransport) limitiert nicht die Katalysatorleistung.

» Neue Hochleistungskatalysatoren, neue Prozessfenster und neue Syntheserouten sind notwendig, um das Potential der Mikrostrukturreaktoren voll auszuschöpfen.

### 6.3. Neue Reaktionsmedien

Die Wahl des Lösungsmittels ist von wesentlicher Bedeutung für die chemische Reaktion und ihre technische Umsetzung in einem katalytischen Prozess. Häufig werden hierfür organische Lösungsmittel genutzt, deren Einsatz jedoch aus ökologischer, toxikologischer und sicherheitstechnischer Sicht mit erheblichen Problemen behaftet sein kann. Die vollständige Abtrennung der Lösungsmittel aus den Produkten und ihre Rückführung in einen Stoffkreislauf oder ihre Entsorgung tragen ferner maßgeblich zu den Prozesskosten bei. Das Lösungsmittel kann auf molekularer Ebene in den Katalysekreislauf eingreifen und so die Aktivität und Selektivität entscheidend beeinflussen. Mechanistisch ist hierzu in der Regel wenig bekannt. Der Suche nach neuen Lösungsmittelkonzepten kommt daher bei der Entwicklung nachhaltiger katalytischer Prozesse eine besondere Bedeutung zu.

Als neuartige Lösungsmittelkonzepte für die Katalyse sind die unten aufgeführten Systeme aus wissenschaftlicher und anwendungstechnischer Sicht von besonderem Interesse. Daneben gibt es weitere interessante Strategien zur Vermeidung organischer Lösungsmittel, wie z.B. den Einsatz thermoregulierter Systeme, bei denen sich Trennprozesse durch Temperaturveränderung induzieren lassen.

**Ionische Flüssigkeiten** sind niedrigschmelzende Salze aus organischen Kationen und geeigneten Anionen, die im Temperaturbereich typischer organischer Reaktionen flüssig sind. Sie besitzen einen extrem geringen Dampfdruck, was für innovative Trennmethode genutzt werden kann. Da sie vollständig aus geladenen Teilchen aufgebaut sind, können auf molekularer Ebene starke Wechselwirkungen resultieren, die oft zu einzigartigen Eigenschaftsprofilen führen. Besonders bemerkenswert ist die Eigenschaft einiger ionischer Flüssigkeiten, Biopolymere (wie z.B. Cellulose) und sogar komplexe Biopolymer-Mischungen (wie z.B. Holz) vollständig und mit relativ hoher Kapazität (bis zu 20 Massen%) aufzulösen. Daraus resultieren neue Optionen für die katalytische Umwandlung biogener Rohstoffe. Eine weitere interessante Entwicklung der letzten Jahre stellt die sogenannte „Supported Ionic Liquid Phase“ (SILP)-Katalyse dar. Dabei wird ein dünner Film einer katalytisch aktiven ionischen Flüssigkeit auf einen hochporösen Träger aufgezogen. Der resultierende Feststoff kann wie ein klassischer heterogener Katalysator prozessiert werden, während das aktive Zentrum homogen gelöst in der nichtverdampfenden ionischen Flüssigkeit vorliegt.

**Überkritische Fluide** besitzen physikalisch-chemische Eigenschaften, die als eine Kombination der Eigenschaften von Gas- und Flüssigphase beschrieben werden können. Überkritisches Kohlendioxid und überkritisches Wasser sind aus ökologischer und ökonomischer Sicht besonders interessant. Überkritisches Kohlendioxid findet bereits großtechnische Anwendung in der Extraktion von Naturstoffen (Entkoffeinierung von Kaffee und Tee).

**Wasser** ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht ein bevorzugtes Lösungsmittel, viele organische Substanzen und die meisten Gase sind darin jedoch nur begrenzt löslich. Dieser „Nachteil“ kann in der sog. Zweiphasenkatalyse zur Katalysatorabtrennung genutzt werden.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Systeme unterscheiden sich zum Teil beträchtlich von denen etablierter organischer Lösungsmittel. Daraus resultiert ein hoher Forschungsbedarf bei der Entwicklung katalytischer Prozesse in diesen Medien. Konkret lassen sich folgende Entwicklungsziele ableiten:

- Synthese spezifischer Katalysatoren, die den Eigenschaften der neuen Reaktionsmedien angepasst sind.
- Neue verfahrenstechnische Konzepte zur Rezyklierung von Katalysatoren.
- Verständnis der Wechselwirkung von Katalysator und Lösemittelsystem auf molekularer Ebene.

- » Neuen Lösungsmittelkonzepten kommt bei der Entwicklung nachhaltiger katalytischer Prozesse eine besondere Bedeutung zu.
- » Die chemischen und physikalischen Eigenschaften alternativer Lösungsmittelsysteme unterscheiden sich beträchtlich von denen etablierter organischer Lösungsmittel.
- » Es besteht noch erheblicher Forschungsbedarf, um das anwendungstechnische Potential neuer Reaktionsmedien vollständig zu erschließen.

## 7. Neue Untersuchungs- und Präparationstechniken

Für die Optimierung der Katalysatoren einerseits aber auch des Gesamtprozesses andererseits sind Kenntnisse des Katalysators unter Reaktionsbedingungen ein wertvolles Hilfsmittel. Verbunden mit neuen Präparationstechniken und einer skalenübergreifenden Modellierung erlauben online-Messtechniken Einblicke in die Wirkmechanismen und ein fundamentales Verständnis katalytischer Reaktionen und damit letztendlich Ansatzpunkte für deren Optimierung.



### 7.1. Nanostrukturierte Katalysatoren

Nanostrukturierte Materialien weisen häufig gegenüber dem Volumen-Material der gleichen Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften auf; im Extremfall sehr kleiner Nanoteilchen kann die elektronische Struktur Größentransporteffekte zeigen. Während die Entwicklung nanostrukturierter Materialien meistens auf eine spezielle Materialeigenschaft abzielt und nicht jedes nanostrukturierte Material per se katalytisch wirksam ist, enthalten Nanoteilchen als Bestandteile von Katalysatoren eine erhebliche Zahl an Atomen mit koordinativer Untersättigung (sogenannte *cus*-Zentren oder Defektstrukturen) im Vergleich zur Volumenstruktur. Gerade solche Zentren, zu denen Atome auf Ecken-, Kanten- und Terrassenplätzen sowie Versetzungen gehören, sind bedeutsam für die katalytische Funktion und charakteristisch für viele in der Chemischen Technik eingesetzte Katalysatoren; die Teilchen-Größe der Aktivkomponenten (z.B. Metalle, Oxide) liegt dabei oft in der Größenordnung von 1-10 nm. Besonders aktiv sind Katalysatoren dann, wenn die zentrale Eigenschaft nanostrukturierter Teilchen, nämlich Nichtgleichgewichtsformen des Materials (z.B. Defektstrukturen, multiple Zwillingpartikel, Gitterverspannungen einer Phase) zu stabilisieren, zum Tragen kommt

– und dies unter den Reaktions- und Umgebungsbedingungen (reaktive Gase, Lösungsmittel) der betrachteten chemischen Reaktion bzw. Chemisorption. Daraus erklärt sich auch das häufig beobachtete dynamische Verhalten nanostrukturierter Katalysatoren (Desaktivierung, Sintern hochdisperser Teilchen), das von reversiblen und irreversiblen Veränderungen der Nanoteilchen-Größe, -Gestalt und -Morphologie sowie der Wechselwirkung mit dem Trägermaterial begleitet ist. Es besteht somit eine beträchtliche Vielfalt der Bausteine nanostrukturierter Katalysatoren, deren Synthese (Strukturierung über mehrere Größenordnungen mit chemischen Methoden) und Nachweis (Analytik strukturbildender Prozesse unter *in-situ* Bedingungen) die moderne Katalyseforschung auf diesem Gebiet nachgehen muss.

Die Nanostrukturierung wird gegenwärtig bei der Synthese von Trägermaterialien, z.B. von mesoporösen Systemen, Zeolithen und Koordinationspolymeren (MOFs) beherrscht. Damit dies auf die Nanostrukturierung von Katalysatoren (z.B. Metall/Träger, Mischoxide) ausgedehnt werden kann, benötigt man ein deutlich größeres Verständnis der Möglichkeiten, die eine zielgerichtete Produktkontrolle bei der Katalysatorsynthese gestatten. Dabei ist zu erwarten, dass auch durch die Kontrolle der

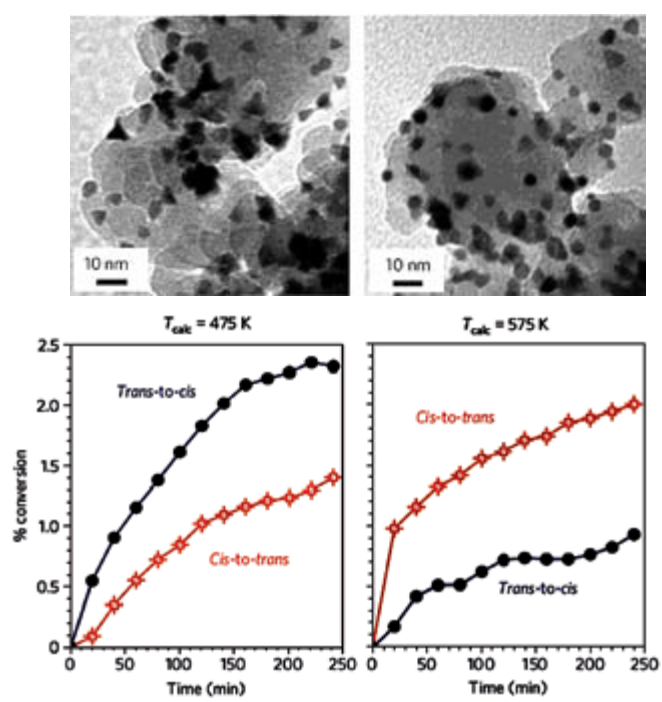


Abbildung 14: Temperaturänderung bei der Calcination: Einfluss auf Partikelform der SiO<sub>2</sub>-geträgerten Platin-Nanoteilchen und nicht auf Partikelgröße. Das führt zu einer Umkehr der Selektivität der Reaktion (I. Lee, F. Delbecq, R. Morales, M.A. Albiter, F. Zaera, Nature Materials 2009)

(nano)strukturdirigierenden Bausteine in der Trägermatrix („building blocks“) definierte („single-site“) Katalysatoren entwickelt werden können.

Andere Erfolg versprechende Ansätze für die Chemo-katalyse zielen auf die Entwicklung nanostrukturierter Katalysatoren aus definierten molekularen, insbesondere metallorganischen Katalysatorvorläuferverbindungen, den Einsatz von präformierten Metall(hydr)oxid-Kolloid/Träger-Systemen (z. B. durch PVP stabilisierte, geträgerte PdO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Partikel), nanostrukturierten kohlenstoffbasierten Materialien und leitfähigen Polymeren (z.B. Polyanilin) ab.

- » Das gezielte Design der Katalysatoroberfläche/-morphologie mit einer hohen Zahl an Atomen mit koordinativer Untersättigung liefert hochaktive Katalysatoren und kann neue Reaktionswege eröffnen.
- » Die Entwicklung nanostrukturierter Katalysatoren erfordert chemische Strukturierungsprozesse über mehrere Größenordnungen sowie den Nachweis der strukturbildenden Prozesse und damit ein molekulares Verständnis der Realstruktur.

## 7.2. High-Throughput-Experimentation

Während des letzten Jahrzehnts hat sich der Bereich High-Throughput-Experimentation (HTE) in verschiedensten Industriezweigen fest etabliert. Der Begriff fasst Methodiken zusammen, die die Forschung bei der Herstellung und Austestung von Katalysatoren erheblich beschleunigen und so der schnelleren Entwicklung neuer und effizienterer industrieller Prozesse dienen. Ihren Ursprung hat die Methodik in der Pharmaforschung bei der Entdeckung neuer Wirkstoffe, für Anwendungen in der Katalyse mussten jedoch größtenteils neue Lösungen entwickelt werden. Es gibt eine Reihe von Erfolgsgeschichten, in denen sich durch den Einsatz von Hochdurchsatztechnologien entdeckte Katalysatoren und Prozesse in der Pilotphase bzw. auch sogar schon im Produktionseinsatz befinden (z.B. Symyx/Dow Polyolefin-Katalysator oder hte/CRI Katalysator für Styrolherstellung). Die wesentlichen Komponenten, die zum Erfolg des HTE-Konzeptes beitragen, sind Hochdurchsatzsynthese und -testung, effizientes Datenmanagement und Automatisierung. Hochdurchsatzsynthese ist davon sicherlich die größte Herausforderung, da es eine Vielzahl von unterschiedlich beschaffenen katalytischen Materialien gibt, die auf diversen und teilweise sehr komplexen Präparations- und Nachbehandlungsschritten aufbauen. Die Kunst besteht darin, unter Verwendung von effizienten Automationstechniken den gleichen Katalysator zu erhalten wie der erfahrene Synthese-Wissenschaftler und in Ergänzung sehr systematisch den relevanten Parameterraum zu bestimmen. Hier ist ein wichtiges Entwicklungsziel, weitere robuste Synthesewerkzeuge zu entwerfen, die den Syntheseaufwand deutlich reduzieren. Hochdurchsatztestung, Datenmanagement und Laborautomatisierung haben hingegen bereits einen relativ hohen Stand der Technik erreicht. Allerdings besteht insbesondere bei der on-line Analytik noch Bedarf nach schnelleren und stabilen Methoden um einen hohen Grad an Detailinformationen zuverlässig zu erhalten. Eine enge Zusammenarbeit zwischen Industrie und wissenschaftlichen Institutionen ist unabdingbar, um gemeinsam zum Verständnis der Katalyse beizutragen und so die ständige Herausforderung von Materialentwicklung bis zu Scale-up und Anwendung zu meistern. Auf Basis einer systematischen Datenbasis müssen generische Lösungsansätze sowohl für Synthese als auch Testung entwickelt werden um unter Zuhilfenahme von Modellierungstechniken, z.B. ab-initio-Techniken langfristig zuverlässige Struktur-Wirkungsbeziehungen etablieren zu können.

Zwei Trends sind derzeit in der HTE-Forschung zu beobachten: Die ansteigende Nachfrage nach Multi-Purpose-

Reaktorsystemen mit einem hohen Maß an Flexibilität, die einen breiten Bereich an chemischen Reaktionen und somit auch Reaktionsbedingungen abdecken. Darüber hinaus die Verschiebung zu sub-pilot-scale. Diese größeren Reaktorsysteme dienen zur Gewinnung von kinetischen Daten, die eine entsprechende Qualität aufweisen und deshalb direkt mit Daten aus der Pilotanlage korreliert werden können.



Abbildung 15: Verschiedene Strömungsrohrreaktoren vor Einbau in die Hochdurchsatz-Anlage (Quelle: hte AG)

Im Bereich der Laborautomation werden stetig neue Komponenten, integrierte Module und sonstige Entwicklungen auf dem Markt angeboten. Entwicklungsbedarf besteht bei Anwendungen, die eine individuelle Verknüpfung mehrerer „Insellösungen“ zu einem übergeordneten Ganzen erfordern. Solche „Integrated Workflow Solutions“ sind in vielen Industriezweigen über die Katalyse hinaus, wie z.B. Konsumgüterindustrie oder Beschichtungsforschung, wünschenswert, allerdings bedürfen sie relativ hoher Investitionen bei den Unternehmen. In den entsprechenden Bereichen der Technik sind deshalb kostengünstigere Automationslösungen gefragt, die modular aufgebaut, flexibel in der Anwendung und in Zukunft leicht erweiterbar sind.

Fortschritte sind auch bei der Entwicklung geeigneter Datenmanagement-Systeme zu beobachten. Weiterführende Arbeit ist noch bei der angemessenen Repräsentation von Katalysatoren in Datenbanken, bei der Entwicklung angepasster Datenanalysensysteme und bei Methoden zum intelligenten, softwaregestützten Bibliotheksdesign zu leisten. Diese Technologiekomponente wird in der Zukunft für den breiten Erfolg des Konzeptes mitentscheidend sein. Weitere Themen für kontinuierliche Verbesserung der heute erhältlichen Softwarelösungen sind: Verknüpfbarkeit mehrerer parallel existierender Datenbanken, Benutzerfreundlichkeit der Software, harmonisierte Schnittstellen zu anderen Software-Produkten und Standardisierung von Datenstrukturen.

Für die Weiterentwicklung der High-Throughput-Technik stellen sich folgende Herausforderungen:

- Entwicklung intelligenter Datenmanagement-Systeme.
- Entwicklung von Synthesestrategien für die automatisierte Katalysatorsynthese.
- Weitere Verbesserung der on-line-Analysentools.
- Einsatz von High-Throughput-Technologien in späteren Stadien der Prozessentwicklung.
- Entwicklung von operando-Methoden der Katalysatorcharakterisierung für High-Throughput-Experimentation.
- Entwicklung von Techniken zur schnellen Bestimmung von optimalen Reaktionsbedingungen und Gewinnung von kinetischen Daten (vs. Hochdurchsatztechniken zur Katalysator-„Entdeckung“ (Hits) in den vergangenen Jahren).
- Entwicklung von automatisierten Laborlösungen, die modular und flexibel aufgebaut sind.

- » Enge Integration von Synthese, Testung und Datenauswertung zu einem „Workflow“ bilden den Schlüssel zum Erfolg.
- » Trend zu größeren, flexibel nutzbaren Anlagen zur Gewinnung von kinetischen Daten, die direkt mit denen aus der Pilotanlage korreliert werden können.

### 7.3. *In-situ*-Methoden

Wissensbasiertes und damit zeiteffektives Katalysator-design, das über die zur Zeit noch dominierende erfahrungsbasierte Methodik hinaus geht, erfordert ein wissenschaftliches Verständnis einerseits des Zusammenhangs von Struktur und Wirkungsweise von Katalysatoren, andererseits des Einflusses von Syntheseparametern während der Katalysatorsynthese auf dessen Eigenschaften. Beide Informationen müssen unter wenigstens näherungsweise realen Reaktionsbedingungen gewonnen werden.

Für *in-situ*-Untersuchungen von Katalysatoren steht heute eine breite Palette an Messtechniken zur Auswahl. Bei-

spiele sind die Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie, die Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren (UV-VIS) Bereich, die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Spektroskopie, die kernmagnetische Resonanz (NMR)-Spektroskopie, die Röntgenabsorptions-Spektroskopie (XAS), die Diffraction von Synchrotron- oder Neutronenstrahlung, und viele andere mehr.

Für Methoden, mit deren Hilfe strukturelle Daten und katalytische Informationen simultan erfasst werden können, wurde der Begriff „operando-Spektroskopie“ eingeführt. In diesem Fall arbeitet die analytische Zelle als katalytischer Reaktor, der mit einer on-line-Produktanalytik gekoppelt ist. Gegenüber dem Monitoring von katalytischen Reaktionen sind *in-situ*-Studien von Katalysatorsyntheseprozessen bisher unterrepräsentiert. Solche Untersuchungen bergen jedoch ein interessantes Potential für

das Maßschneidern von Katalysatoreigenschaften durch optimierte Syntheseprotokolle.

Die Wirkprinzipien von Katalysatoren sind hochkomplex, während die verschiedenen analytischen Methoden jeweils nur Teilinformationen liefern. Eine umfassende Aufklärung erfordert deshalb den Einsatz mehrerer Methoden, idealerweise im selben Experiment unter identischen Bedingungen. Dies spart nicht nur Zeit, sondern erhöht die Gesamtheit der erzielbaren Erkenntnisse ganz enorm und vermeidet Artefakte, die aus verschiedenen Zellgeometrien resultieren können. Beispiele für Simultankopplungen mehrerer *in-situ*-Methoden sind EPR/UV-vis/Raman-Spektroskopie, XAS/Raman/UV-vis-Spektroskopie, sowie Kopplungen von FTIR-Spektroskopie mit Thermoanalyse, Raman- oder UV-vis-Spektroskopie für heterogenkatalytische Gasphasenreaktionen. Kürzlich wurde sogar unter Nutzung der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY eine Kopplung von fünf Spektroskopietechniken realisiert und zum Studium der Synthese von Molybdätkatalysatoren eingesetzt.

Auf Grund des hohen apparativen Aufwandes sollten ständige Zentren für die instrumentell anspruchsvollen Techniken der *in-situ*-Charakterisierung von Katalysatoren etabliert werden, beispielsweise in Form von fest installierten Experimenten an Synchrotron-Strahlungs- oder Neutronenquellen oder auch dedizierte NMR-Systeme.

Zukünftige Entwicklungslinien mit strategischer Bedeutung liegen bei der *in-situ*-Charakterisierung vor allem auf folgenden Feldern:

- Weiterentwicklung von analytischen operando-Techniken für feste Katalysatoren unter praxisrelevanten Bedingungen (Druck, Temperatur, durchströmte Reaktoren, Kopplung mit on-line-Produktanalytik), dabei Kopplung mehrerer operando-Methoden zur gleichzeitigen Untersuchung einer Probe unter identischen Bedingungen.
- Anpassung und Weiterentwicklung der Methoden für die Untersuchung von Feststoff-/Flüssigphasen-Reaktionen bzw. von Feststoff-/Gas-/Flüssigphasenreaktionen. Bisher sind die meisten *in-situ*- und operando-Untersuchungen auf Gasphasenreaktionen an festen Katalysatoren unter Normaldruck bzw. im Vakuum beschränkt.
- Adaption der *in-situ*-Methoden zum on-line-Monitoring von Katalysatorsynthesen.

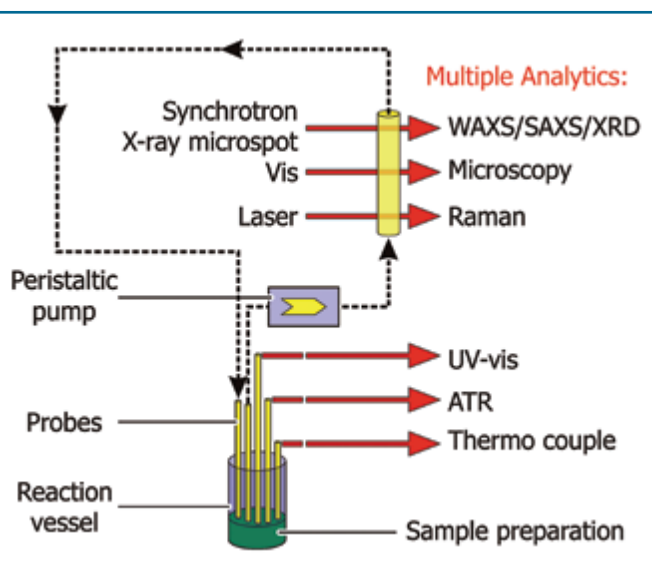


Abbildung 16: Schema der experimentellen Anordnung für simultane WAXS/SAXS/Raman/ATR-FTIR/UV-vis-Messungen während der Katalysatorsynthese an der  $\mu$ Spot-Beamline der BAM bei BESSY.

- » Gezieltes, wissenschaftsbasiertes Design von Katalysatoren ist nur bei vertiefter Kenntnis ihrer Wirkmechanismen möglich.
- » Die Realisierung realistischer Reaktionsbedingungen bei der Aufklärung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen ist essentiell für die Relevanz der Ergebnisse und erfordert zwingend den Einsatz von *in-situ*- und operando-Methoden.
- » Fortschritte bei der Erhöhung der Zeit- und Ortsauflösung der Methoden sowie deren Kopplungen, auch mit theoretischen Ansätzen, werden entscheidend zum Wissenszuwachs beim Design neuer leistungsfähiger Katalysatoren beitragen.



- Parallelisierte Untersuchung im high-throughput-Regime.
- Erhöhung der Zeit- und Ortsauflösung spektroskopischer operando-Methoden (Kopplung von operando-Spektroskopie und Mikroskopie), inklusive der Entwicklung schneller Auswerte- und Simulationssoftware.
- Entwicklung und Optimierung neuer operando-Methoden zur Aufklärung homogenkatalytischer Vorgänge inklusive geeigneter Methoden zur modellfreien Spektrenentfaltung.

#### 7.4. Skalenübergreifende Modellierung: Von quantenchemischen Rechnungen zur Reaktormodellierung

Theoretische Verfahren sind in der Katalyse auf vielen Ebenen seit Jahren etabliert. Schon in der Anfangsphase der Katalyse wurden mikrokinetische Modelle formuliert, hinzu kamen in der Folge, insbesondere im Zusammenhang mit der steigenden Leistungsfähigkeit von Computern, fluiddynamische Simulationen und quantenchemische Rechnungen. Von einer durchgängigen Modellierung eines Reaktors, in dem katalytische Reaktionen ablaufen, kann allerdings noch keine Rede sein.

Auf der Ebene der katalytischen Reaktion selbst sind durch die seit etwa 20 Jahren verfügbaren Dichtefunktional-Verfahren erhebliche Fortschritte im fundamentalen

Verständnis katalytischer Schritte erzielt worden. Solche Rechnungen bilden die Basis (die atomare Skala) der Multi-Skalen Modellierung. Genaue ab initio-Methoden der Quantenchemie (oder auch die Quanten Monte Carlo Methode) sind für Validierungen wichtig, aber wegen des hohen Rechenaufwands bei realen Systemen erst selten einsetzbar. In der Tat haben Dichtefunktional-Theorie Rechnungen eine Qualität erreicht, mit der nicht mehr nur im Nachhinein experimentelle Befunde gedeutet werden können, sondern oft echte Vorhersagen möglich sind. Notwendige Entwicklungsarbeit ist allerdings noch zu leisten bei der Beschreibung der van der Waals-Wechselwirkung, angeregter elektronischer Zustände und nicht-adiabatischer Prozesse. Auch die theoretische Behandlung der Chemie der Seltenen Erdverbindungen, die in der Zukunft eine größere Rolle als Katalysatoren spielen können, ist noch nicht zufrieden stellend. Wegen der begrenzten Zahl der am Aktivzentrum beteiligten Atome ist die Vorhersagekraft der Modelle in der homogenen Katalyse höher als in der heterogenen oder enzymatischen Katalyse. Eine zunehmende Rolle spielen dabei Hybridverfahren, bei denen nur das aktive Zentrum mit genauen ab initio-Methoden beschrieben wird, die Umgebung mit Dichtefunktional-Methoden oder Kraftfeldern.

Die Ermittlung mikrokinetischer, auf einer detaillierten Kenntnis der Reaktionsmechanismen beruhenden Modelle profitiert bereits von quantenchemischen Rechnungen, auch wenn man hier noch vielfach auf umfangreiche experimentelle Untersuchungen angewiesen ist. Die für die Auslegung von Reaktoren verwendeten Kinetiken enthalten in der Regel noch empirische Gleichungsansätze;

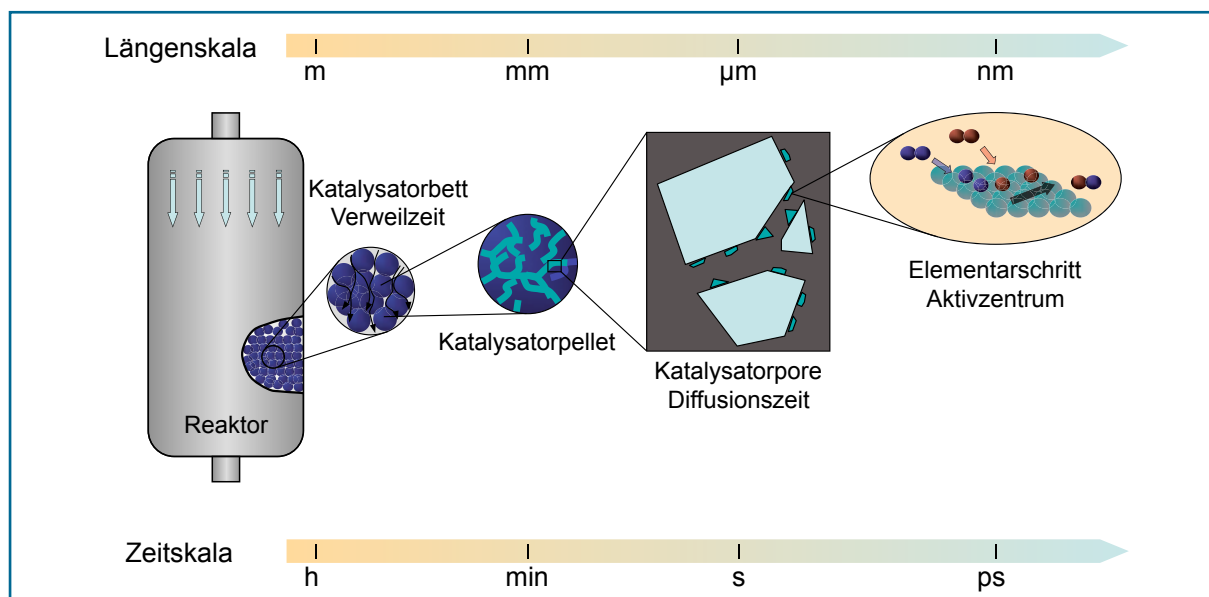


Abbildung 17: Katalyse ist ein Multiskalen-Phänomen mit einem komplexen Wechselspiel zwischen Reaktion und Stofftransport auf allen Längen- und Zeitskalen

dies hängt auch damit zusammen, dass hier die Reaktion meistens durch Stoff- und Wärmetransporteffekte überlagert wird. Nutzte man früher häufig analytische Näherungslösungen, so werden heute vollständige Modelle ausschließlich durch numerische Integration der entsprechenden Gleichungssysteme gelöst.

Auf der Ebene des Reaktors schließlich haben fluidynamische Simulationsverfahren, die mittlerweile mit Desktop-Computern vorgenommen werden können, die Auslegung von Reaktoren in den letzten 10 Jahren revolutioniert. So ist es jetzt möglich, lokal dreidimensional die Strömungsverhältnisse in Reaktoren zu modellieren. Herkömmlich wurden meist Finite Element-Verfahren verwendet, nun steht mit Lattice-Boltzmann-Methoden eine Alternative zur Verfügung, die für die Modellierung komplexer Geometrien sehr viel versprechend zu sein scheint, da hier der Rechenaufwand nicht mit der Komplexität der Strömungsverhältnisse steigt.

Die Entwicklung der nächsten Jahre ist schwierig vorauszusehen, da die verschiedenen Probleme zwar identifiziert sind (z.B. nicht-adiabatische Prozesse, Berücksichtigung des Wärmetransports auf mikroskopischer Skala), Durchbrüche in der theoretischen Behandlung sind aber noch nicht erkennbar. Ein weiterer wichtiger Schritt muss es sein, die bestehenden Computerprogramme, die eine enorme Komplexität aufweisen, auf massiv-parallele Rechner zu portieren. Hierbei wird es in den nächsten 10 Jahren um mehr als 100.000 Prozessoren gehen, was erhebliche Umprogrammierungen und Entwicklung neuartiger Algorithmen erfordert. Wenn dies gelingt werden auch neue Anwendungsfelder erschlossen. Eine wichtige Entwicklungslinie ist die Kopplung von quantenchemischen Verfahren mit Molekülmechanik-Ansätzen (QM/MM-Kopplung), wodurch es möglich ist, mit guter Genauigkeit bereits jetzt komplexe Systeme wie das aktive Zentrum von Enzymen in einer Wasserumgebung zu berechnen. Hiermit könnten auch Prozesse wie feststoffkatalysierte Reaktionen in flüssiger Phase einer theoretischen Berechnung auf hohem Niveau zugänglich werden.

» **Theoretische Berechnungen leisten einen wichtigen Beitrag zum fundamentalen Verständnis katalytischer Reaktionen und damit zur Entwicklung neuer Katalysatoren und Verfahren.**

» **Eine skalenübergreifende Modellierung katalytischer Prozesse vom molekularen Geschehen zum technischen Reaktor erfordert die Integration von quantenchemischen Verfahren, Mikrokinetik und Reaktormodellierung.**

Eine Multi-Skalenmodellierung erfordert die saubere Verknüpfung verschiedener Verfahren, wobei keine unkontrollierten Fehler einfließen dürfen. Ausgehend von der Dichtefunktional-Theorie (eventuell ergänzt durch quantenchemische oder Quanten-Monte-Carlo Verfahren zur verbesserten Behandlung der Korrelation) fließen die quantenchemischen Informationen in eine ab initio-Molekulardynamik. Die hieraus resultierenden Informationen, können dann für eine kinetische Monte Carlo-Simulation (kMC) verwendet werden. Für einfache Systeme werden so Skalen bis in den Mikrometer und Minuten Bereich beschrieben. Während durch eine Vielzahl von DFT-Simulationen die notwendigen physikalischen Parameter (Aktivierungsbarrieren für Reaktionen und Diffusion auf/an den Flächen, Stufen, Kanten und Ecken) für kMC-Simulationen prinzipiell bereit gestellt werden können, lassen sich durch kMC-Simulationen einer Vielzahl von Katalysatorpartikel kinetische Ansätze zur Beschreibung der makroskopischen Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der lokalen chemischen Zusammensetzung der fluiden und festen Phase sowie der Temperatur ableiten. Ungelöst sind hier aber noch z.B. Probleme des mikroskopischen Wärmetransports und nicht-adiabatischer Prozesse. Die bis zu diesem Punkt atomistische Beschreibung muss nun an fluidodynamischer Simulationen (Computational Fluid Dynamics, CFD) angeschlossen werden. Hier gibt es bei der reversiblen Verknüpfung der verschiedenen Methoden und der Bestimmung möglicher Fehler noch ungelöste Probleme. Wenn auch hier eine saubere Verknüpfung gelänge, wäre eine skalenübergreifende Modellierung vom molekularen Geschehen zum technischen Reaktor gelungen.

Folgende Entwicklungslinien können identifiziert werden:

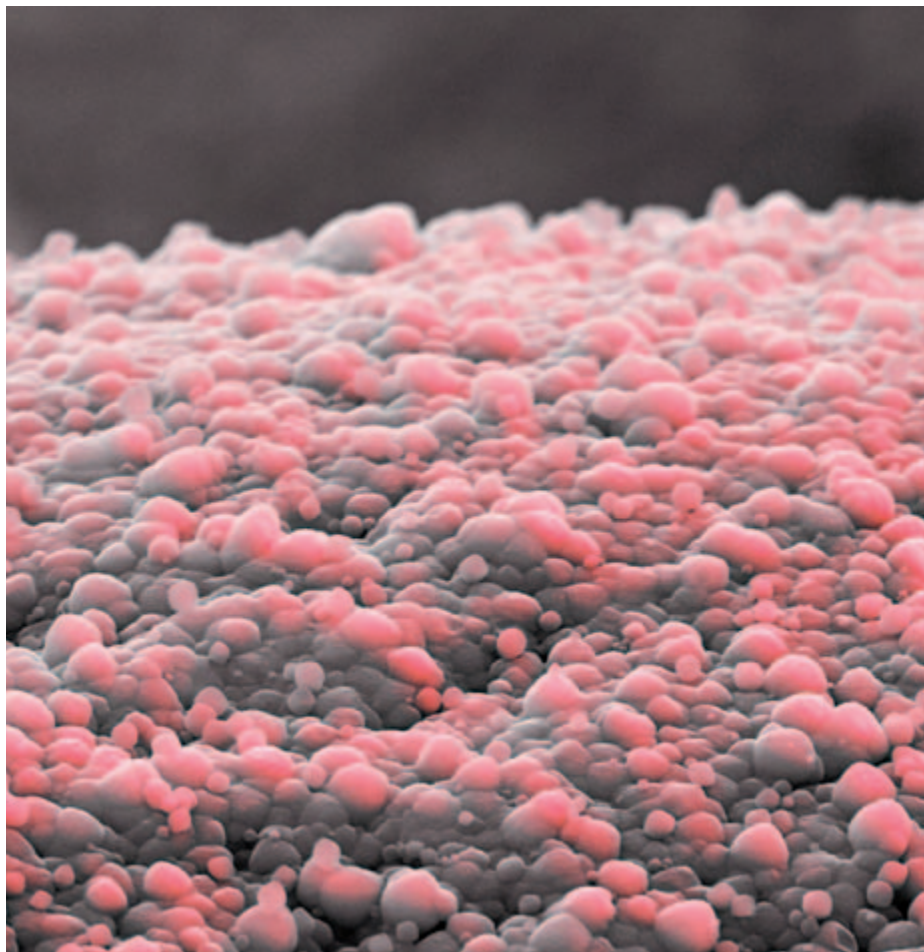
- Theoretisches Verständnis katalytischer Prozesse durch quantenchemische Behandlung und Simulation genügend großer Modellsysteme mit der notwendigen Präzision.
- Theoretische Beschreibung von komplexen katalytischen Systemen durch QM/MM-Kopplung.
- Integration von quantenchemischen Verfahren und Thermodynamik/Statistischer Mechanik zum Verständnis des Katalysators unter Reaktionsbedingungen.
- Integration von quantenchemischen Verfahren, Mikrokinetik und Reaktormodellierung zur durchgängigen theoretischen Beschreibung katalytischer Prozesse.

## 8. Liste der Autoren

Die Deutsche Gesellschaft für Katalyse GeCatS bedankt sich bei folgenden Damen und Herren für die Erstellung dieses Dokumentes:

<b>Prof. Dr. Matthias Beller</b>	Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock
<b>Prof. Dr. Angelika Brückner</b>	Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock
<b>Dr. Karsten Büker</b>	Uhde GmbH, Dortmund
<b>Prof. Dr. Jürgen Caro</b>	Leibniz Universität Hannover
<b>Prof. Dr. Peter Claus</b>	TU Darmstadt
<b>Dr. Dana Demtröder</b>	DECHEMA e.V., Frankfurt
<b>Dr. Dirk Demuth</b>	hte Aktiengesellschaft, Heidelberg
<b>Prof. Dr. Olaf Deutschmann</b>	Universität Karlsruhe (TH)
<b>Prof. Dr. Rainer Diercks</b>	BASF SE, Ludwigshafen
<b>Dr. Richard Walter Fischer</b>	Süd-Chemie AG, Bruckmühl
<b>Prof. Dr. Frank Glorius</b>	Universität Münster
<b>Dr. Christoph Gürtler</b>	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen
<b>Dr. Daniel Herein</b>	Umicore AG & Co. KG, Hanau
<b>Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm</b>	Universität Stuttgart
<b>Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke</b>	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Leipzig
<b>Prof. Dr. Udo Kragl</b>	Universität Rostock
<b>Prof. Dr. Walter Leitner</b>	RWTH Aachen
<b>Prof. Dr. Johannes August Lercher</b>	TU München
<b>Prof. Dr. Andreas Liese</b>	TU Hamburg-Harburg
<b>Dr. Marco Lopez</b>	Umicore AG & Co. KG, Hanau
<b>Prof. Dr. Stefan Mecking</b>	Universität Konstanz
<b>Dr. Josefin Meusinger</b>	Adam Opel GmbH, Rüsselsheim
<b>Prof. Dr. Martin Muhler</b>	Ruhr-Universität Bochum
<b>Dr. Friedbert Nees</b>	BASF SE, Ludwigshafen
<b>Prof. Dr. Joachim Sauer</b>	Humboldt-Universität Berlin
<b>Prof. Dr. Matthias Scheffler</b>	Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin
<b>Prof. Dr. Ferdi Schüth</b>	Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim
<b>Dr. Ekkehard Schwab</b>	BASF SE, Ludwigshafen
<b>Dr. Kurt Wagemann</b>	DECHEMA e.V., Frankfurt
<b>Prof. Dr. Peter Wasserscheid</b>	Universität Erlangen-Nürnberg
<b>PD Dr. Dorit Wolf</b>	Evonik Degussa GmbH, Hanau
<b>Dr. Ralf Zuber</b>	Umicore AG & Co. KG, Hanau

DECHEMA  
Gesellschaft für Chemische Technik  
und Biotechnologie e.V.  
Theodor-Heuss Allee 25  
60486 Frankfurt am Main  
Telefon: 069 7564-452  
Telefax: 069 7564-117  
E-Mail: [gecats@dechema.de](mailto:gecats@dechema.de)



[www.gecats.de](http://www.gecats.de)